

Gefahren für die menschliche Gesundheit durch hormonell wirksame Zusätze in Kunststoff-produkten

Flammschutzmittel, Weichmacher und Organozinnverbindungen



Eine Studie des WWF Deutschland
Juli 2000

Stoff- und Abkürzungsverzeichnis
Bromierte Flammschutzmittel

PBDPE	Polybromierte Diphenylether, Sammelbezeichnung mehrfach bromierter Diphenylether
TetraBDPE	Tetrabrom-Diphenylether, besitzt 4 Bromatome
PentaBDPE	Pentabrom-Diphenylether, besitzt 5 Bromatome
OctaBDPE	Octabrom-Diphenylether, besitzt 8 Bromatome
DecaBDPE	Decabrom-Diphenylether, besitzt 10 Bromatome
PBB	Polybromierte Biphenyle
TBBA	Tetrabrom-Bisphenol A
HBCD	Hexabromcyclododecan

Phthalate

DEHP	Di-ethylhexylphthalat, Phthalat mit der größten Verwendungsmenge
MEHP	Mono-ethylhexylphthalat, Abbauprodukt von DEHP
DINP	Di-isononylphthalat
DIDP	Di-isodecylphthalat
DBP	Di-butylphthalat
BBP	Benzbutylphthalat

Organozinnverbindungen

MBT	Monobutylzinn
DBT	Dibutylzinn
TBT	Tributylzinn
MOT	Monooctylzinn
DOT	Dioctylzinn
MMT	Monomethylzinn
DMT	Dimethylzinn
MDT	Monododecylzinn
TPT	Triphenylzinn

Impressum
Autorinnen: Patricia Cameron und Karoline Schacht
Wissenschaftliche und politische Beratung: Ulrike Pirntke und Andreas Ahrens (Ökopol Hamburg)
V.i.S.d.P.: Patricia Cameron
Schlussredaktion: Patricia Cameron
Layout und Satz: Meiners Druck OHG, Bremen
Herausgeber: WWF Deutschland, Frankfurt am Main, Stand: Juli 2000, 1. Auflage: 1000
Bildquelle: Wittke, Flux-Design

Inhalt

Einleitung 4
1. Die hormonähnliche Wirkung von Chemikalien 5
1.1. Störungen des Hormonsystems durch Umweltchemikalien 5
1.2. Die Wirkung hormoneller Schadstoffe auf Menschen und Tiere 6
1.3. Aufnahme hormonell wirksamer Chemikalien in den Körper 7
2. Hormonell wirksame Chemikalien in Kunststoffen 9
2.1. Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen 10
2.1.1. Verwendung 10
2.1.2. Belastung der Umwelt 11
2.1.3. Belastung des Menschen 12
2.1.4. Wirkung 13
2.2. Phthalate als Weichmacher in Kunststoffen 13
2.2.1. Verwendung 13
2.2.2. Belastung der Umwelt 14
2.2.3. Belastung des Menschen 15
2.2.4. Wirkung 17
2.3. Organozinnverbindungen in Kunststoffen 18
2.3.1. Verwendung 18
2.3.2. Belastung der Umwelt 19
2.3.3. Belastung des Menschen 20
2.3.4. Wirkung 21
3. Mögliche Gefahren für die menschliche Gesundheit 23
3.1. Darstellung der Bewertungsmethode 23
3.2. Bromierte Flammschutzmittel 24
3.3. Phthalate 25
3.4. Organozinnverbindungen 27
4. Was tun? 29
4.1. Forderungen an die Verantwortlichen in Politik und Wirtschaft 29
4.2. Tipps für VerbraucherInnen 30
5. Zusammenfassung 32
6. Literatur 34

Einleitung

Seit vielen Jahren beschäftigt sich der WWF mit den hormonähnlichen Wirkungen bestimmter Chemikalien auf verschiedene Tierarten, die in der ganzen Welt zu beobachten sind. Dabei stehen eine ganze Reihe von Substanzen im Verdacht, Schäden am Hormonsystem hervorzurufen, mit weitreichenden Folgen wie Immunstörungen, Missbildungen, Unfruchtbarkeit oder sogar Verhaltensänderungen.

Viele der hormonellen Schadstoffe lassen sich heute überall in der Umwelt finden, sogar in zivilisationsfernen Meeresregionen. Hierbei stellen neben den direkt in das Meer eingeleiteten Substanzen vor allem diejenigen Stoffmengen ein Problem dar, die aus weit verstreuten Quellen mit dem Wasser oder der Luft schließlich im Meer landen. Sie betragen ca. 80% der Schadstoffeinträge in das Meer.

Der WWF hat in zahlreichen Publikationen auf die Risiken für die Meeresumwelt hingewiesen.

Mit dieser Broschüre soll nun über bestimmte Schadstoffe informiert werden, die in alltäglichen Gebrauchsgegenständen aus Plastik enthalten sind und daher auch für den Menschen eine potenzielle Gefahr darstellen. Einige dieser Kunststoff-Zusätze wirken auf Tiere schon in geringen Mengen schädlich. Es ist zu befürchten, dass ähnliche Effekte auch bei Menschen auftreten können, wenn die vorhandene Belastung mit diesen Stoffen nicht nachhaltig vermindert wird.

Diese Broschüre soll dabei helfen, die wesentlichen Risiken zu verstehen und zeigt Wege auf, wie das Risko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt vermindert werden kann.

1. Die hormonähnliche Wirkung von Chemikalien

1.1. Störungen des Hormonsystems durch Umweltchemikalien

Bestimmte Chemikalien, die in der Industrie bei der Herstellung von Produkten sowie in der Landwirtschaft als Schädlingsbekämpfungsmittel (Pestizide) eingesetzt werden, ähneln in ihrem chemischen Aufbau den Hormonen, den wichtigen Botenstoffen des menschlichen und tierischen Körpers.

Hormone steuern in einem komplizierten Zusammenwirken nicht nur die Entwicklung und Funktion der Fortpflanzungsorgane, sondern auch die des Gehirns und des Immunsystems. Die Bildung und der Abbau der Hormone, ihr Transport durch den Körper zu den Zielorganen sowie ihr Gleichgewicht zueinander werden durch das Hormonsystem geregelt. Dieses setzt sich aus dem Zentralnervensystem, verschiedenen Körperdrüsen und den jeweiligen durch die Hormone gesteuerten Organen (Zielorganen) des Körpers zusammen.

Vom Menschen künstlich hergestellte Chemikalien können als körperfremde Substanzen in dieses Hormonsystem und somit in die Funktionen des Organismus eingreifen, indem sie die Wirkung von Hormonen verstärken, vermindern oder ganz verhindern, den Auf- und Abbau von Hormonen im Körper stören (Hormonstoffwechsel), den Transport von Hormonen beeinträchtigen und/oder direkte Effekte auf hormonproduzierende Organe ausüben. Diese Stoffe werden daher auch „hormonelle Schadstoffe“ genannt.

Hormone greifen vielfältig in die Entwicklungsvorgänge und Körperfunktionen ein, weshalb die Störungen durch hormonell wirksame Chemikalien ebenso vielfältig sein können. Sie können auf die Fortpflanzungsorgane wirken, wo sie zu Missbildungen oder verminderter Fruchtbarkeit führen. Das Immunsystem kann beeinflusst werden, was zu einer erhöhten Krankheitsanfälligkeit führen kann. Möglich ist auch die Förderung bestimmter Krebsarten. Und letztlich können Veränderungen im Hormonsystem auch die Ursache von Verhaltensänderungen sein.

Der Zeitpunkt, die Höhe und die Dauer der Belastung des Körpers mit diesen Chemikalien entscheiden, ob und in welcher Ausprägung Folgen eintreten. Generell gilt, dass diese Auswirkungen, genau wie bei Hormonen, bereits durch

Tab. 1: Beispiele von Chemikalien mit hormoneller Wirkung

Produktgruppe oder Quelle	Hormonell wirksame Stoffe
Pestizide oder Biozide	DDT und seine Abbauprodukte Lindan Endosulfan Vinclozolin Teerstoffe
Abbauprodukte von Tensiden aus Reinigungsmitteln	Octyl und Nonylphenol
Bei der Produktion von Industriechemikalien oder Verbrennungsprozessen entstehende Nebenprodukte	Dioxine, Teerstoffe
Zusatzstoffe in Kunststoffen	Bestimmte bromierte Biphenyle und Diphenylether Bestimmte Phthalate Bestimmte Organozinnverbindungen

äußerst geringe Konzentrationen ausgelöst werden. Im Allgemeinen sind Kinder empfindlicher gegenüber Chemikalien als Erwachsene, da ihre Fähigkeit, körperfremde Stoffe abzubauen, zu entgiften und auszuscheiden, noch nicht vollständig ausgebildet ist. Außerdem sind im Wachstum begriffene Körpergewebe, in denen sich die Zellen rasch teilen, empfindlicher für schädigende Einflüsse. Daher sind Embryonen und Säuglinge besonders gefährdet, denn in Spannen von nur wenigen Tagen finden in ihren Körpern grundlegende, hormonell gesteuerte Entwicklungen statt. Die Ausbildung der Geschlechtsorgane und des Gehirns sowie die Leistungsfähigkeit des Immunsystems werden in einem frühen Entwicklungsstadium festgelegt. Die sensible Phase der Entwicklung des Gehirns und des Zentralnervensystems erstreckt sich vom dritten Monat der Schwangerschaft bis zum zweiten Lebensjahr (Eriksson *et al*., 1998). Eine Belastung mit hormonell wirksamen Chemikalien in diesen kritischen Phasen kann daher bleibende Schäden zur Folge haben.

Chemikalien, die erwiesenermaßen hormonähnliche Wirkung besitzen, können aus vielen Anwendungsbereichen und Prozessen stammen (Tab. 1).

1.2. Die Wirkung hormoneller Schadstoffe auf Menschen und Tiere

In der Bevölkerung der westlichen Länder wurden über die letzten Jahrzehnte gesundheitliche Trends beobachtet, die mit dem zunehmenden Gebrauch von hormonell wirksamen Chemikalien in Verbindung stehen können:

- verminderte Fruchtbarkeit
    - sinkende Spermienzahlen und abnehmende Spermienqualität
    - steigende Zahl von Fehlentwicklungen der Hoden
    - verstärktes Auftreten von Funktionsstörungen der Eierstöcke
    - Zunahme von Zellwucherungen am Eierstock (Endometriose)
- Fehlsteuerungen von Schilddrüsenhormonen
- Zunahme von Brust-, Prostata- und Hodenkrebs.

Es ist schwierig, einen Gesundheitseffekt mit der Wirkung einer bestimmten Chemikalie in Verbindung zu bringen. Im Körper wirkt eine Vielzahl von Stoffen gleichzeitig auf das Hormonsystem. Der Beitrag der einzelnen Chemikalien sowie die Wirkung einer Mischung von verschiedenen Chemikalien (Kombinationswirkung) sind selten zweifelsfrei bestimmbar. Daher sind eindeutige Zusammenhänge zwischen der Ursache und der Wirkung kaum feststellbar. Weiterhin wird der Nachweis zweifelsfreier Zusammenhänge dadurch erschwert, dass:

- zwischen der Schadstoffbelastung, z. B. während der Schwangerschaft und dem Auftreten der Gesundheitsschäden ein langer Zeitraum liegen kann,
- Studien über Ursachen, Auftreten und die Verbreitung von Gesundheitsschäden aufgrund unterschiedlicher Methoden und ungleich zusammengesetzter Untersuchungsgruppen z. T. schwer miteinander vergleichbar sind, und
- das hormonelle System neben bestimmten Chemikalien auch auf zahlreiche weitere Einflüsse (z.B. Stress) empfindlich reagiert.

Dennoch liegen Beobachtungen und Untersuchungen vor, welche die Besorgnis über den Einfluss hormonell wirksamer Chemikalien auf die menschliche Gesundheit begründen:

- Der Einfluss vom körpereigenen weiblichen Sexualhormon Östrogen auf das Auftreten von Brustkrebs ist unbestritten. Auch können Fehlsteuerungen der Sexualhormone während der Entwicklung der Geschlechtsorgane Brustkrebs verursachen (Lilienblum, 1997).
- Die Störung der Gehirnentwicklung von Ungeborenen durch eine Belastung der Mütter mit PCBs (Polychlorierten Biphenylen) wurde u.a. in Nordamerika nachgewiesen. Im Vergleich mit Gleichaltrigen wiesen diese Kinder später, insbesondere bezüglich ihrer Erinnerungsleistung und der Aufmerksamkeitsfähigkeit, niedrigere Intelligenzquotienten auf als die Vergleichsgruppe und waren in ihrer Entwicklung um mindestens 2 Jahre verzögert (Jacobson & Jacobson, 1996).

Auch bei wildlebenden Tieren bleibt die Belastung mit hormonell wirksamen Chemikalien nicht ohne Folgen. Sie sind aufgrund der bei Tieren oftmals kürzeren Generationszeiten offensichtlicher und lassen sich durch viele Beobachtungen und Beispiele belegen:

- Weltweit sind bei über 150 **Meeresschneckenarten** Vermännlichungen der weiblichen Tiere zu beobachten, die im Extremfall männliche Geschlechtsorgane ausbilden und dadurch unfruchtbar werden ("Intersex" und "Imposex"). Dieser Effekt wird durch Tributylzinn (TBT) ausgelöst, das in Schiffsanstrichen eingesetzt wird (deFur *et al*., 1999).
- In britischen Untersuchungen wurden in männlichen **Fischen**, die in verschiedenen Flüssen nahe der Einleitungsstellen von Kläranlagen in Versuchskäfigen gehalten wurden, stark erhöhte Vitellogeninkonzentrationen festgestellt. Vitellogenin ist ein Eiweißstoff, den sonst nur weibliche Fische bilden und der für die Ausbildung des Eidotters wichtig ist. Als Ursache wurden östrogenartig wirkende Alkylphenole und andere Substanzen aus häuslichen Abwässern sowie Abwässern einer Wollwäscherei identifiziert, die durch die Abwasserreinigung nicht entfernt wurden (Purdom *et al*., 1994). Entsprechende Phänomene fanden sich auch bei Flundern der Nordsee, deren männliche Vertreter in belasteten englischen Flussmündungen Eidotter ausgebildet hatten (Mathiessen, 1999).
- In der Region der Großen Seen in Nordamerika zeigen eine Vielzahl von **Fisch- und Vogelarten** veränderte Schilddrüsenfunktionen. Bei Möwen und Seeschwalben wird eine Verdünnung der Eischalen beobachtet, darüber hinaus wird der Bruterfolg durch Missbildungen und eine erhöhte Kükensterblichkeit vermindert. Diese Effekte werden mit erhöhten Konzentrationen der schwer abbaubaren und hormonell wirksamen Giftstoffe wie DDT und PCB in Verbindung gebracht (Giesy *et al*., 1994).
- **Alligatoren** im Apopka-See in Florida zeigen konstant veränderte Hormonspiegel. Abnorme Konzentrationen von Geschlechtshormonen, Verkümmerungen der männlichen Geschlechtsorgane und verminderte Nachwuchszahlen sind die Folgen. Die Ursache wird in der Belastung mit den Insektengiften Dicofol und DDT sowie anderen chlororganischen Verbindungen gesehen (Guillette *et al*., 1996).
- **Meeressäuger** wie Robben und Seehunde aus Ost- und Nordsee weisen vermehrt Skelettdeformationen und Uterusveränderungen sowie Immunstörungen und damit erhöhte Krankheitsanfälligkeit auf (Bergmann *et al*., 1992; Helle *et al*., 1976a und b; Reijnders *et al*., 1994).

1.3. Aufnahme hormonell wirksamer Chemikalien in den Körper

Eine Belastung mit hormonell wirksamen Chemikalien kann am Arbeitsplatz oder im privaten Umfeld auftreten. Die Aufnahme der Chemikalien ist auf verschiedene Weisen möglich:

- Über die **Atemluft**
  - Die Außenluft, insbesondere in industrialisierten Gebieten und Städten, ist mit einer Vielzahl an chemischen Stoffen belastet.
  - In Innenräumen sind Chemikalien nachweisbar, die aus den Baumaterialien und Einrichtungsgegenständen selbst (Möbel, Teppiche, Tapeten, etc.) sowie aus Pflegemitteln stammen.

- Über die **Nahrung**
  - Schwer abbaubare, fettlösliche Chemikalien reichern sich über die Nahrungskette in Tieren an und werden beim Verzehr tierischer Nahrungsmittel (Fleisch, Fisch, Milchprodukte, Eier, etc.) vom Menschen aufgenommen.
  - Chemikalien gelangen bei der Lebensmittelverarbeitung und aus Verpackungsmaterialien (z.B. Kunststofffolien) in Nahrungsmittel.

- Über die **Haut**
  - Viele Stoffe können die Haut durchdringen und sich im Körper verteilen. Vor allem bei Inhaltsstoffen in Kosmetika und

Reinigungsmitteln ist dies problematisch.

- Chemikalien können z.B. aus Textilien, Kleidung und Möbeln (z.B. Bezügen von Baby-Laufställen, Sitzmöbeln) austreten und bei Hautkontakt aufgenommen werden.

- Beim **Lutschen und Saugen**
  - Beim Lutschen und Saugen an Spielzeugen oder Schreibutensilien können Inhaltsstoffe von z.B. Farben oder Kunststoffen gelöst und aufgenommen werden.

2. Hormonell wirksame Chemikalien in Kunststoffen

Die vielseitige Verwendung von Kunststoffen wird oftmals erst durch den Einsatz von bestimmten Chemikalien ermöglicht, welche die besonderen Eigenschaften der Kunststoffe bewirken. Einige dieser Substanzen zeigen hormonähnliche Wirkungen und stellen eine heutzutage allgegenwärtige Quelle der Belastung dar. Im Weiteren soll daher beispielhaft das Risiko für Mensch und Umwelt betrachtet werden, das durch die Aufnahme von Zusatzstoffen besteht, die derzeit in Kunststoffgegenständen des täglichen Gebrauchs vorkommen. Kunststoffe müssen je nach Anwendungsbereich bestimmte Eigenschaften aufweisen. Dies kann erreicht werden durch

- die Auswahl der Kunststoffart (z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyester, Polyurethan (PU))
- die Variation der inneren Struktur des Kunststoffes durch unterschiedliche Vernetzung der einzelnen Kunststoffmoleküle
- die Kombination verschiedener Kunststoffe miteinander
- den Zusatz von Stoffen (Additiven), die eine geringe Entflammbarkeit gewährleisten (Flammschutzmittel), den Basiskunststoff biegsamer machen (Weichmacher), ihm eine größere UV- und Wärmebeständigkeit verleihen (Stabilisatoren) oder keimtötend wirken (Biozide).

Die Zusatzstoffe sind nicht fest im Kunststoff gebunden, sondern können je nach Gebrauchsbedingungen an seine Oberfläche wandern, ausdampfen, durch Wasser ausgewaschen werden oder in fetthaltige Substanzen übergehen.

Einige Vertreter dreier wichtiger und weitverbreiteter Gruppen von Zusatzstoffen stehen im Verdacht, hormonähnliche Wirkungen in Organismen auszulösen:

- Bromierte Flammschutzmittel, wie Tetrabrombisphenol A (TBBA) und polybromierte Diphenylether (PBDPE),
- Phthalate als wichtigste Stoffgruppe der Weichmacher und
- Organozinnverbindungen als Stabilisatoren und/oder Biozide.

Bromierte Flammschutzmittel werden Kunststoffen und Textilien zugesetzt, um sie schwer entflammbar zu machen. Für einige Vertreter dieser Stoffgruppe liegen deutliche wissenschaftliche Hinweise aus Tierversuchen über ihre hormonelle Wirksamkeit vor, über die sie in den Schilddrüsenstoffwechsel eingreifen und Entwicklungs- sowie Verhaltensstörungen auslösen können.

Flammgeschützte Kunststoffe finden sich hauptsächlich in:

- Elektro- und Elektronikgeräten (z.B. in Kunststoffgehäusen von Fernsehern und Computermonitoren, Isolierungen von Stromkabeln, Leiterplatten)
- Kunststoffschäumen in Polstermöbeln, Autositzen und Matratzen
- Baumaterialien (z.B. Dämmplatten)
- Teppichrücken
- Möbeltextilien und beschichteten Textilien (z.B. in Couchgarnituren, Zeltplanen)
- Textilien in besonders brandgefährdeten Bereichen (z.B. in Vorhängen, Wandverkleidungen).

Phthalate werden zu über 90 % für Produkte aus dem Kunststoff PVC eingesetzt, um sie weich und flexibel zu machen. Für einige Vertreter der Phthalat-Gruppe liegen deutliche wissenschaftliche Hinweise aus Tierversuchen vor, dass sie die männlichen Fortpflanzungsorgane schädigen und zu Missbildungen bei den Nachkommen führen können. Zudem zeigen Laborversuche an Zellkulturen, dass bestimmte Phthalate sich wie Sexualhormone verhalten oder deren Wirkung blockieren können.

PVC mit Weichmachern findet sich hauptsächlich in:

- Fußbodenbelägen, Wandverkleidungen und Tapeten
- Folien, Duschvorhängen, Tischdecken, Kunstleder
- Spielzeug
- Regenkleidung, Gummistiefeln, Schuhsohlen
- Isolierungen von Stromkabeln
- beschichteten Textilplanen (z.B. LKW-Planen, Zelte)

- Dachabdeckungen
- Unterböden von Autos
- medizinischen Artikeln wie z.B. Bluttransfusionsbeuteln.

Einige **Organozinnverbindungen** sind dem in vielen Bereichen eingesetzten Kunststoff PVC als Stabilisatoren zugesetzt. Sie sorgen für Hitze- und UV-Lichtbeständigkeit. Andere Organozinnverbindungen finden bei der keimtötenden Ausstattung von Kunststoffprodukten und Textilien Verwendung. Bestimmte Vertreter dieser Gruppe sind aufgrund ihrer wissenschaftlich nachgewiesenen hormonähnlichen Wirkung auf menschliche Zellkulturen und Tiere und ihrer Neigung zur Anreicherung in Lebewesen sehr problematisch (WWF, 1999).

Kunststoffe mit Organozinnverbindungen finden sich überwiegend in Produkten aus Hart-PVC wie z.B.:

- Verpackungsfolien
- Kunststoffflaschen
- Trinkwasser- und Abwasserrohren
- Jalousien, Regenrinnen, Fensterrahmen.

Zusätze zinnorganischer Verbindungen finden sich aber auch in Produkten aus Weich-PVC, wie z.B.:

- Bodenbelägen
- biegsamen Folien und Platten
- Druckpasten für Textilaufdrucke.

2.1. Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen

2.1.1. Verwendung

Der größte Teil aller flammgeschützten Kunststoffe erhält diese Eigenschaft durch den Zusatz von Chemikalien aus der Gruppe der bromierten Flammschutzmittel (z.B. polybromierte Diphenylether (PBDPE) und Tetrabrombisphenol A (TBBA)).

In der Stoffgruppe der polybromierten Diphenylether werden Verbindungen gleichen Aufbaus, aber mit unterschiedlicher Anzahl an Bromatomen zusammengefasst. Von kommerzieller Bedeutung sind dabei die Verbindungen mit 5, 8 und 10 Bromatomen (Penta-, Octa- und Decabrom-Diphenylether), wobei die Handelsprodukte eine Mischung verschiedener Verbindungen enthalten. In der Europäischen Union ist nur noch eine Produktionsstätte für diese Stoffe in Betrieb, die in geringen Mengen Decabrom-Diphenylether (DecaBDPE) herstellt (RAR, DecaBDPE, 1999[1]). In Europa entfallen 75 %





[1] Entwurf der Risikobewertung (RAR = Risk Assessment Report) nach der Verordnung 793/93 des Rates der Europäischen Union, die für diese Stoffe von den Mitgliedsstaaten England (Umwelt) und Frankreich (Gesundheit) bearbeitet wurden. Die Daten sind unter den Mitgliedsstaaten noch nicht formell als Bewertungsgrundlage akzeptiert.

des jährlichen Verbrauchs an bromierten Diphenylethern auf DecaBDPE, das entspricht 8.200 Tonnen. Der übrige Anteil am Gesamtverbrauch entfällt zu etwa gleichen Teilen auf PentaBDPE (10 %) und OctaBDPE (15 %). Die folgenden Abschnitte beziehen sich überwiegend auf bromierte Diphenylether, da diese gegenwärtig im Zentrum der europäischen Diskussion stehen. Mengenmäßig bedeutend sind aber noch 9.000 Tonnen Hexabromcyclododecan (HBCD) und 15.000 Tonnen TBBA (mit 25 % des weltweiten Verbrauches veranschlagt) pro Jahr (OSPAR, 2000), so dass der gesamte Verbrauch bromierter Flammschutzmittel in Europa bei 35.000 Tonnen pro Jahr liegt.

In Deutschland werden polybromierte Diphenylether nach einer freiwilligen Verzichtserklärung des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) und des Verbandes der Kunststofferzeugenden Industrie (VKI) seit 1986 nicht mehr produziert oder und für die Herstellung von Kunststoff verwendet (Verband Kunststofferzeugende Industrie, 1986). Diese Verpflichtung betrifft jedoch nicht die Verwendung von Flammschutzmitteln durch die kunststoffverarbeitende Industrie. Darüber hinaus gelangen Kunststoffprodukte mit bromierten Flammschutzmitteln über Importe auf den deutschen Markt. In Schweden, wo seit 1990 eine entsprechende freiwillige Verzichtserklärung einzelner Firmen (z.B. VOLVO) besteht, wird derzeit zusätzlich über ein mögliches Verbot für den Verkauf von Erzeugnissen diskutiert, die bromierte Flammschutzmittel enthalten (ENDS, 1999a). Gemeinsam mit Dänemark wird ein Verbot bromierter Flammschutzmittel für die EU, mit einem Schwerpunkt auf polybromierten Diphenylethern (PBDPE) und polybromierten Biphenylen (PBB), angestrebt (SEPA/DEPA, 1999).

Bromierte Flammschutzmittel können in die Umwelt gelangen durch:

- Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse
- Ausdampfen aus Produkten, vor allem, wenn sich diese beim Gebrauch erwärmen (z.B. Innenausstattung von Autos)
- Waschen von Textilien
- Abfallbehandlung und Deponierung.

Der Anteil der Produktionsprozesse und Verarbeitungsvorgänge an der jährlichen Belastung ist relativ gering. Durch die Nutzung der Produkte auf europäischer Ebene entsteht eine geschätzte Belastung der Atmosphäre von knapp 100 Tonnen polybromierter Diphenylether pro Jahr, in das Abwasser gelangen alleine durch Textilwäsche 360 Tonnen DecaBDPE pro Jahr. Mit ca. 12.000 Tonnen entfällt der weitaus größte Anteil des potenziellen jährlichen Umwelteintrages auf die Abfallentsorgung. 75 % hiervon sind DecaBDPE (RAR, DecaBDPE, 1999).

2.1.2. Belastung der Umwelt

Die chemischen Eigenschaften der bromierten Flammschutzmitteln wie

- geringe Verdunstung (Dampfdruck),
- schlechte Abbaubarkeit (= hohe Persistenz)
- sehr gute Fettlöslichkeit (= hohe Lipophilität) und
- schlechte Wasserlöslichkeit

bewirken, dass sich die Stoffe in der Luft an Partikel anlagern und über weite Strecken transportiert werden können, bevor sie mit dem Regen oder durch Absinken in Gewässer und auf Böden gelangen. In der Atmosphäre dauert es 13-94 Tage, bis die Hälfte einer freigesetzten Stoffmenge abgebaut worden ist (Halbwertszeit) (RAR, Penta-, Octa-, DecaBDPE, 1999/2000[2]). In Gewässern sind bromierte Flammschutzmittel schlecht abbaubar, aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit werden sie überwiegend an das Sediment gebunden und sind dort gut nachweisbar.

Die Konzentrationen der bromierten Flammschutzmittel, die im Sediment englischer Flüsse nachgewiesen wurden, reichten von 320 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) Trockengewicht für PentaBDPE, über 400 µg/kg für DecaBDPE, bis hin zu 1400 µg/kg für OctaBDPE. Die Mess-

---

[2] Entwürfe der Risikobewertungen (RAR = Risk Assessment Report) nach der Verordnung 793/93 des Rates der Europäischen Union, die für diese Stoffe von den Mitgliedsstaaten England und Frankreich bearbeitet wurden. Die Daten für OctaBDPE und DecaBDPE sind unter den Mitgliedsstaaten noch nicht formell als Bewertungsgrundlage akzeptiert. Daten zu PentaBDPE sind als Bewertungsgrundlage von allen Mitgliedstaaten akzeptiert (Bearbeiter: England).

werte für Sedimente aus Flussmündungen liegen zwar deutlich darunter, aber selbst im Meeressediment sind die Stoffe nachweisbar, in der Ostsee und im Wattenmeer fanden sich Konzentrationen von über 1 µg/kg (RAR, Penta-, Octa- und DecaBDPE, 1999/2000).

Es werden nicht alle Verbindungen der Flammschutzmittel zu gleichen Anteilen in der Umwelt gefunden. Die Größe der Moleküle nimmt mit steigender Zahl der Bromatome zu, dadurch ist der Durchtritt durch die biologischen Zellmembranen der Lunge, des Verdauungstraktes und der Haut erschwert und die Anreicherung in Organismen geringer. DecaBDPE besitzt die höchste Zahl an Bromatomen. Obwohl es daher nur in sehr geringen Konzentrationen in Organismen nachgewiesen wird, ist es trotzdem nicht ungefährlich für die Umwelt und die Lebewesen. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht, dass sich DecaBDPE unter dem Einfluss von UV-Licht, wie es im Sonnenlicht enthalten ist, zu bromierten Verbindungen mit einer geringeren Zahl von Bromatomen zersetzt (Sellström *et al.*, 1998). Diese können sich dann wieder leichter in Lebewesen anreichern. In Organismen erfolgt ebenfalls ein Abbau der Flammschutzmittel, denn DecaBDPE kann durch Stoffwechselvorgänge zu Verbindungen mit weniger Bromatomen umgewandelt werden (Kierkegaard *et al.*, 1997). Daher ist DecaBDPE in der Umwelt möglicherweise eine Quelle für gefährlichere Verbindungen, die weniger Bromatome besitzen.

Erhöhte Konzentrationen in der Umwelt führen zu einer Anreicherung in Fischen und Muscheln. Die in Meerestieren gefundenen Konzentrationen verdeutlichen, dass es auch eine Anreicherung in der Nahrungskette gibt. Tiere, die wie Meeressäuger am Ende der Nahrungskette stehen, sind deutlich höher belastet als zum Beispiel Muscheln oder Fische. So fanden sich 2.200 µg/kg PentaBDPE im Fettgewebe von Delfinen (RAR, PentaBDPE, 1999/2000) und selbst in Pottwalen, die in großen Meerestiefen fernab der Küsten leben, wurde sogar noch DecaBDPE nachgewiesen (de Boer *et al.*, 1998a). Aufgrund der Größe der Moleküle finden sich erwartungsgemäß geringere Mengen DecaBDPE als PentaBDPE in den tierischen Geweben.

2.1.3. Belastung des Menschen

Messungen in Innenräumen zeigten nur eine sehr geringe Belastung der Luft mit bromierten Flammschutzmitteln. In einer schwedischen Studie wurde jedoch ermittelt, dass Blutproben von Angestellten eines Elektronikschrott-Demontagebetriebes, die ständig mit flammgeschützten Elektro- und Elektronikteilen in Kontakt kommen, siebenmal höhere Belastungen mit bromierten Flammschutzmitteln aufwiesen, als die der Kontrollgruppe (ENDS, 1999b). Selbst DecaBDPE war in den Blutproben enthalten, was beweist, dass auch dieser Stoff trotz seiner großen Moleküle in den menschlichen Körper gelangen kann (Sjödin *et al.*, 1999).

Eine Aufnahme über die Haut, z.B. durch Sitzen auf Plastikmöbeln ist denkbar, wird eher als unwahrscheinlich eingeschätzt.

Der bedeutendste Aufnahmeweg ist der über die Nahrung. Neben dem Nachweis in Fisch und anderen Meeresfrüchten wurden bromierte Flammschutzmittel auch in Kuhmilch gefunden (3,6 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) Fett) (IPCS, 1994). Da durch Waschvorgänge Flammschutzmittel aus Kunststoffen (insbesondere Textilien) ausgewaschen werden können, finden sie sich im Abwasser wieder. Durch Düngung von Äckern mit Klärschlämmen aus Industrie und Haushalten können die Stoffe ebenfalls in unsere Nahrung gelangen.

Die geschätzte tägliche Aufnahmemenge für PentaBDPE über die Wege Nahrung, Trinkwasser und Atemluft ergibt eine tägliche Dosis von 0,8 µg/kg Körpergewicht für eine Belastung aus diffusen Quellen und 48 µg/kg für eine Belastung nahe einer fiktiven PentaBDPE verarbeitenden Industrieanlage. Für diese Berechnung wurde angenommen, dass die Substanz über Luft und Klärschlammverwertung in die Böden gelangt und sich dort in Wurzelgemüse anreichert, das lokal vermarktet wird. Da keine Messwerte verfügbar sind, kann gegenwärtig nicht überprüft werden, ob die angenommene, lokale Belastung tatsächlich irgendwo in Europa existiert. Wird die Belastung durch das Wurzelgemüse aus der Modellierung herausgenommen, sinkt die tägliche Aufnahmemenge auf 8 µg/kg pro Tag nahe der fiktiven Verarbeitungsstätte und auf 0,1 µg/kg KG aus diffusen Quellen. Durch Rückrechnung aus real gemessenen Konzentrationen

von PentaBDPE im menschlichen Fettgewebe ergibt sich eine tägliche Belastung von 0,3-0,6 µg/kg (RAR, PentaBDPE, 1999/2000).

Neben anderen bromierten Flammschutzmitteln wurde PentaBDPE (als handelsübliches Produkt) mit bis zu 100 µg/kg in menschlichem Fettgewebe nachgewiesen (RAR, PentaBDPE, 1999/2000). Untersuchungen aus Schweden belegen eine zunehmende Belastung der Muttermilch. Die Tendenz zeigt einen schnellen Anstieg, denn von 1972-1997 verdoppelte sich die Belastung alle fünf Jahre (Norén & Meironyté, 1998). Die Gesamt-Konzentration stieg dabei von 0,072 auf 4 µg/kg Fett an (Meironyté *et al.*, 1998). Darnerud *et al.* (1998) ermittelten in 39 Muttermilchproben schwedischer Frauen eine mittlere Belastung von 3,4 µg/kg Fett. Als Spitzenkonzentrationen wurden 28,17 µg/kg Fett gemessen. In beiden Untersuchungen wurde TetraBDPE als die Hauptkomponente identifiziert. Die Belastung der Muttermilch in Deutschland bewegt sich in der gleichen Größenordnung (0,6-11 µg/kg Fett) (de Boer *et al.*, 1998b).

2.1.4. Wirkung

TetraBDPE, ein Bestandteil des Handelsproduktes PentaBDPE, wird über den Magen-Darmtrakt aufgenommen und im Körper bis in das Gehirn und das Rückenmark transportiert. Daraus ist ableitbar, dass einige der bromierten Flammschutzmittel die Blut-Hirn-Schranke, den natürlichen Schutzwall des Gehirns, durchdringen können (Burreau & Broman, 1998) und dass eine Wirkung auf das Gehirn daher nicht auszuschließen ist. In Leberzellen männlicher Ratten wurde durch TetraBDPE eine chemische Veränderung des weiblichen Hormons Östradiol beobachtet. Diese Veränderung wird als Auslöser für die Bildung von Krebsgeschwüren angesehen (Segura-Aguilar *et al.*, 1997).

Versuche an Mäusen legen nahe, dass bromierte Flammschutzmittel die Entwicklung des Gehirns nachhaltig stören können. Mäuse, denen im Alter von 10 Tagen eine einmalige Dosis verabreicht wurde, zeigten im Alter von 2-4 Monaten Lernschwierigkeiten und Verhaltensauffälligkeiten, wie Hyperaktivität und Anpassungsschwierigkeiten an neue Umgebungen. Dabei nahmen die Störungen mit fortschreitendem Alter der Versuchstiere zu. Die niedrigste einmalige Dosis, die eine Wirkung hervorrief, lag für PentaBDPE bei 800 µg/kg Körpergewicht (Eriksson *et al.*, 1998).

Fütterungsversuche an Ratten und Mäusen zeigen, dass PentaBDPE hauptsächlich auf die Leber wirkt. Beobachtet wurden eine Erhöhung des Lebergewichtes, Veränderungen des Lebergewebes, die Auslösung der Produktion verschiedener Leberenzyme sowie eine Störung des Cholesterin- und Steroid-Stoffwechsels. Eine Folge der verstärkten Aktivität der Leberenzyme war eine Erhöhung des Gehaltes an Thyroxin, dem wichtigsten Schilddrüsenhormon, was zu einer Zunahme des Schilddrüsengewichtes führte. In einem Fütterungsversuch an Ratten wurde als tägliche Dosis für PentaBDPE, die gerade noch keinen schädlichen Effekt auslöst, 450 µg/kg ermittelt.
In der Risikobewertung der Europäischen Union für PentaBDPE schlägt England (Bearbeiter dieses Stoffes) die folgenden Gefahrstoff-Einstufungen vor (RAR, PentaBDPE, 1999/2000):

- Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition (Belastung) durch Einatmen und Berührung mit der Haut („R48/21/22“) und
- kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen („R64“).

Für OctaBDPE wurde in Tierversuchen eine Störung der Fortpflanzungsprozesse nachgewiesen. Es führt z.B. zu verringertem Geburtsgewicht, zu Missbildungen und zum Absterben der Nachkommen. Frankreich hat auf europäischer Ebene als Bearbeiter dieses Stoffes vorgeschlagen, OctaBDPE als Stoff einzustufen (RAR, OctaBDPE, 1999/2000),

- der das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen kann („R63“).

2.2. Phthalate als Weichmacher in Kunststoffen

2.2.1. Verwendung

90 % der in der Europäischen Union verwendeten Weichmacher wird im Kunststoff PVC verarbeitet. Unter den Kunststoff-Weichmachern ist DEHP (Di-ethylhexylphthalat) mit rund 45 % des Verbrauches (ca. 475.000 Tonnen pro Jahr)

die gebräuchlichste Verbindung (RAR, DEHP, 2000). Andere mengenmäßig bedeutsamen Phthalate sind das kurzkettigere Dibutylphthalat (DBP) sowie Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP).

Phthalate werden PVC in großen Mengen zugesetzt. So stecken z.B. in Spielzeug und Fußbodenbelägen bis zu 50% Weichmacher (Leisewitz & Schwarz, 1997). Da sie nicht fest an den Kunststoff gebunden sind, können aus den PVC-



Produkten austreten bzw. in die Atemluft verdunsten. Dies geschieht vor allem bei Erwärmung oder bei Verwendung im Freien durch den Einfluss von Regen und Sonnenbestrahlung. Bei Einsatz in Textilien werden Phthalate besonders bei Waschvorgängen herausgelöst und gelangen mit dem Abwasser in die Kanalisation und in den Klärschlamm.

Von den insgesamt in der Europäischen Union in die Umwelt abgegebenen Mengen DEHP entstammen nur 1,5 % aus Produktionsprozessen und 2 % aus der industriellen Nutzung. Über 90 % der jährlichen Belastung (30.000 Tonnen) entstehen durch Verdunstung, Auswaschung, Abrieb und andere diffuse Verluste aus den Kunststoffgegenständen selbst. Wie auch für andere Vertreter aus der Gruppe der Phthalate sind die Belastungen aus der Nutzung im Außenbereich weitaus höher als durch die Verwendung in Innenräumen. 60 % der Umweltbelastung werden dem Entweichen aus PVC-Abfall zugeschrieben, wobei der größte Teil aus nicht geregelt entsorgten Produkten stammt, die in der Umwelt verbleiben (z.B. Kabel, Abrieb von Unterbodenschutz) (RAR, DEHP, 2000[3]).

2.2.2. Belastung der Umwelt

In der Umwelt werden Phthalate aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit und ihrer hohen Fettlöslichkeit an Partikel und Sedimente gebunden.

Eine hohe Anreicherung in Süßwassersedimenten belegen Messwerte aus dem Rhein. Gegenüber nur 0,14-10 Mikrogramm pro Liter (µg/l) DEHP im Wasser fanden sich bis zu 30.000 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) DEHP im trockenen Sediment. Ähnliche Verhältnisse liegen im Meer vor. Im Emsästuar betrug die DEHP-Konzentration im Wasser 0,1-0,5 µg/l, während im Sediment 320-600 µg/kg Trockengewicht messbar waren (RAR, DEHP, 2000).

Die Halbwertszeit von DEHP in der Atmosphäre beträgt in Laborversuchen nur etwa einen Tag. Die Halbwertszeiten anderer Phthalate sind länger und die Bindung an Partikel kann den Abbau der Chemikalie verzögern. Der weiträumige Transport führt zur globalen Verteilung der Phthalate (Anonymous, 1999), DEHP ist in der gesamten Umwelt verbreitet. Selbst im Eis der Antarktis sind noch Konzentrationen von bis zu 0,53 µg/l messbar (Desideri *et al*., 1994).

Aufgrund ihrer guten Fettlöslichkeit und ih-

[3] Entwurf der Risikobewertung (RAR = Risk Assessment Report) nach der Verordnung 793/93 des Rates der Europäischen Union, der für diesen Stoff von Schweden bearbeitet wird. Die Daten sind unter den Mitgliedsstaaten noch nicht formell als Bewertungsgrundlage akzeptiert

Tab.2: Phthalat-Belastung verschiedener Produkte auf verschiedenen Märkten [µg/kg]

Nahrungsmittel	Stoff	Konzentration
Weichkäse	Gesamt-Phthalat	114.000
Erdnüsse	Gesamt-Phthalat	38.000
Käse (England)	Gesamt-Phthalat	1.800-19.000
	DEHP	200-2.700
Geflügel	Gesamt-Phthalat	8.800
Babymilchzubereitung (Dänemark)	DEHP	4-60
Babymilchzubereitung (England)	DEHP	330-980
Babymilchzubereitung (Deutschland)	DEHP	< 50 - 196
Kekse	DEHP	25.000
Butter	DEHP	3.400
Grapefruit-Saft	DEHP	1.700
Ölsardinen	DEHP	1.400
Kuhmilch (Norwegen)	DEHP	60-380
Kuhmilch (roh) (Deutschland)	DEHP	20-150
Kuhmilch (konsum) (Deutschland)	DEHP	0-40
Kuhmilch (Dänemark)	DEHP	< 50
Kuhmilch (England)	DEHP	< 10-90
Kuhmilch und Sahne (Spanien)	DEHP	< 10-550

rer langsamen Abbaugeschwindigkeit in der Umwelt reichern sich Phthalate auch in Organismen an. Sie werden in Weichtieren und Fischen bis hin zu Meeresäugern gefunden. In Bachflohkrebsen (Gammariden) aus der Süderelbe wurden Werte von 300 µg/kg Frischgewicht nachgewiesen, in solchen aus dem Harburger Hafen 800-1.100 µg/kg Frischgewicht (RAR, DEHP, 2000). In Lebern von Ostseeheringen wurden bis zu 4.800 µg/kg Frischgewicht DEHP gefunden (Senthilkumar *et al.*, 1998a), in Fischen aus österreichischen Gewässern 2.300-2.600 µg/kg (RAR, DEHP, 2000).

2.2.3. Belastung des Menschen

Der Mensch kann Phthalate über die Atemluft, den Hautkontakt mit Weich-PVC und die Nahrung aufnehmen.

Messungen von Innenraumluft in Büros, Schulen und Kindertagesstätten in Dänemark haben DEHP-Konzentrationen von bis zu 0,86 Mikrogramm pro Kubikmeter (µg/m^3) ergeben, wobei die Ausstattung der jeweiligen Räume nicht dokumentiert wurde. In einer anderen Studie wurden 200-300 µg/m^3 in einem Raum mit neuem PVC-Bodenbelag gemessen (RAR, DEHP, 2000). Entsprechend der Tendenz der Phthalate, sich an Partikel zu binden, ist eine deutliche Anreicherung im Hausstaub nachweisbar. Der Gesamt-Phthalatgehalt, an dem DEHP den größten Anteil hat, lag bei bis zu 5.400.000 µg/kg, das entspricht 5,4 Gramm pro Kilogramm Hausstaub (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999). Im Innenraum eines durch Sonnenbestrahlung erhitzten Autos sind DEHP-Konzentrationen von bis zu 1000 µg/m^3 gefunden worden (RAR, DEHP, 2000). Für die Risikobewertung auf europäischer Ebene nimmt Schweden als zuständiger Mitgliedsstaat eine DEHP-Konzentration in der Innenraumluft von maximal 21 µg/m^3 an. Hierbei ist auch derjenige Teil berücksichtigt, der an feinste Staubpartikel in der Luft gebunden ist.

Auch in der Außenluft ist DEHP messbar. Messungen meteorologischer Stationen an verschiedenen regionalen Standorten ergaben Konzentrationen von 0,0003-0,3 µg/m^3, wobei die Hintergrundbelastung selbst an entlegenen Standorten noch bis zu 0,0027 µg/m^3 betrug (RAR, DEHP, 2000). In Städten wurden Konzentrationen bis zu 0,79 µg/m^3 (Japan) gemessen (RAR, DEHP, 2000; Niedersächsisches Ministe-

rium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999). Insgesamt liegt die DEHP-Belastung von Innenräumen jedoch weitaus höher als in der Außenluft.

Das Tragen von Textilien, die Anwendung von Kosmetika sowie direkter Hautkontakt mit weichen Kunststoffen können Quellen für die Aufnahme von Phthalaten über die Haut sein. In einer Analyse von Bekleidungstextilien wurde eine Abhängigkeit des Phthalatgehaltes vom verwendeten Material festgestellt. Während Textilien aus reiner Baumwolle Gesamt-Phthalatgehalte von 4.100–8.900 µg/kg enthielten, wurden in Mischgeweben Konzentrationen von 10.200-16.300 µg/kg nachgewiesen. Die Gesamt-Phthalatgehalte schwankten in Teppichen von 3.200–7.100 µg/kg und in Polsterstoffen von 3.100–5.400 µg/kg (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999).

Die Belastung des Menschen mit Phthalaten ist auch auf belastete Nahrungsmittel zurückzuführen (Tab. 2; nach Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1995; Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999; RAR, DEHP, 2000). So wurden in Erdnüssen und Käse Phthalatwerte von über 18.000 µg/kg gefunden mit Spitzenkonzentrationen von über 100.000 µg/kg in Weichkäse. In Keksen konnten allein von DEHP 25.000 µg/kg nachgewiesen werden. Und sogar in Babymilchzubereitungen in England war DEHP mit bis zu 1.000 µg/kg messbar. Auffällig ist dieser relative hohe Wert im Vergleich mit dem entsprechenden Ergebnis aus Dänemark (maximal 60 µg/kg). Möglicherweise spiegelt sich hierin ein unterschiedliches Marktverhalten bezüglich der Verwendung von Phthalaten in Materialien für Verarbeitungsanlagen wieder.

Die Gegenüberstellung der Milchwerte zeigt deutlich, dass die Bedingungen auf den Märkten offensichtlich unterschiedlich sind. Die grosse Streubreite der Werte legt nahe, dass eine Verunreinigung der Milch während Sammlung, Verarbeitung und Verpackung einen relevanten Beitrag zur Gesamtbelastung der Milch liefert.

Mit der Dauer der Lagerung der Lebensmittel in ihrer Plastikverpackung kann die Belastung steigen. Eine Wanderung der Phthalate aus der Kunststoffverpackung wird angenommen, da in Butter- und Margarineproben die Konzentration zur Mitte des Lebensmittelstückes hin abnahm (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999).

In England wurde die täglich über die Nahrung aufgenommene Gesamtmenge an Phthalaten mit 13-27 µg/kg Körpergewicht beziffert; 2,5-5 µg/kg für DEHP und 0,13-0,33 µg/kg für BBP (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1996a). An diesen Werten zeigt sich, dass zumindest in England neben DEHP auch andere Phthalate in großen Mengen in der Nahrung enthalten sind. Die Gesamtphthalatbelastung von Neugeborenen über Babymilchprodukte wurde mit 130 µg/kg berechnet, für Kinder von 6 Monaten sank sie auf 100 µg/kg (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1996b). Für Kanada wurde unter Einbeziehung des Aufnahmeweges über die Atmung eine tägliche BBP-Belastung von 2 µg/kg für Erwachsene und 6 µg/kg für Kinder abgeschätzt. Dabei ging über 90 % der Belastung auf die Nahrung zurück (CSTEE, 1998a).

Untersuchungen von Muttermilchproben zeigen dass die Belastung mit DEHP in einer Grössenordnung liegt, die mit der von Kuhmilch zu vergleichen ist. Die Messungen beschränkten sich jedoch auf die Ausgangsverbindung DEHP und ließen Abbauprodukte wie MEHP, welche die eigentlich wirksamen Verbindungen der Phthalate sind, unberücksichtigt. Konzentrationsmessungen von Phthalaten in deutscher Muttermilch ergaben für DEHP 10-110 µg/kg (5 Proben) sowie für DBP bis zu 50 µg/kg (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999). In einer deutschen Muttermilchstudie wurden Werte von 70-160 µg/kg (5 Proben) gefunden (Gruber, 1998).

Viele Babyspielzeuge sind aus Weich-PVC hergestellt. Säuglinge und Kleinkinder nuckeln und kauen an diesen Produkten, die z.B. wie Beißringe zu diesem Zweck hergestellt werden. Die Erkenntnis, dass Kauen und die Wirkung des Speichels als Lösemittel die Herauslösung von Phthalaten fördern, hat zu einer Vielzahl von Studien geführt, die das gesundheitliche Risiko für Säuglinge zu beurteilen versuchen. Berücksichtigt wird dabei, über welchen Zeitraum Kinder täglich an den Spielzeugen kauen und welche Menge von welchem Phthalat pro Quadratzentimeter Weich-PVC entweicht. Nach dieser Annahme liegt die Aufnahme verschiedener Phtha-

late aus Spielzeug für 10 Quadratzentimeter Spielzeugoberfläche zwischen 3,5 µg (DBP) und 1.600 µg (DINP sowie DEHP), wenn das Kind 3 Stunden mit dem Spielzeug Kontakt hatte (CSTEE, 1998b). Generell ist davon auszugehen, dass die Aufnahmerate bei längerkettigen Phthalaten kleiner ist als bei den kurzkettigen Phthalaten.

Für den Menschen liegen bisher keine ausreichenden Untersuchungen über die Aufnahme der Weichmacher in den Körperstoffwechsel vor (RAR, DEHP, 2000). Die Halbwertszeit von DEHP im menschlichen Organismus wird auf etwa 8-12 Stunden geschätzt (Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999). Bei Ratten und Mäusen wird DEHP durch hydrolytische Enzyme im Magen zu MEHP abgebaut und damit wesentlich rascher als DEHP aufgenommen.

Ein Vergleich aller Belastungswerte miteinander legt den Schluss nahe, dass die weitverbreite Nutzung von DEHP und seine häufige Verwendung dazu geführt haben, dass es in der Umwelt, im Wohnbereich sowie in Tieren und Menschen allgegenwärtig ist. Eine regelrechte Anreicherung in der Nahrungskette bis zum Menschen scheint allerdings nicht stattzufinden, da das Belastungsniveau auf den verschiedenen Stufen der Nahrungskette sehr ähnlich ist.

2.2.4. Wirkung

Bereits Ende der 80er Jahre kam der Verdacht auf, dass bestimmte Phthalate hormonähnliche Wirkungen haben. Dieses ist inzwischen durch verschiedene Versuche an lebenden Tieren (in vivo) sowie durch Versuche an Zellkulturen (in vitro) erhärtet worden.

Untersuchungen an lebenden Tieren:

- DBP und DEHP können bei Mäusen und Ratten die Zahl der Nachkommen verringern und die Zahl von Missbildungen erhöhen. Effekte treten bei den Nachkommen bei niedrigeren Phthalat-Konzentrationen auf als bei den Muttertieren, was die größere Empfindlichkeit der sich entwickelnden Organismen aufzeigt (CSTEE, 1998a).
- Fütterungsversuche von Ratten mit DEHP führten bei weiblichen Ratten zu einer Abnahme des Östrogenspiegels und einem Anstieg des FSH (Follikel-Stimulierendes Hormon)-Spiegels. Dies wirkt sich in einem verlängerten Zyklus sowie einer Unterdrückung oder Verzögerung des Eisprungs aus (RAR, DEHP, 2000).
- Bei männlichen Ratten bewirkt DEHP einen verminderten Gehalt des männlichen Hormons Testosteron und einen erhöhten Gehalt der weiblichen Hormone FSH und LH (Luteinisierendes Hormon). In einem anderen Versuch wurde belegt, dass DEHP die Steroidsynthese in den Leydig-Zellen der Hoden beeinträchtigt (RAR, DEHP, 2000).
- DEHP übt einen Einfluss auf den Zink-Spiegel in den Hoden und die Sertoli-Zellen aus. Die die Wand der Samenkanälchen bildenden Sertoli-Zellen umhüllen während der gesamten Entwicklungszeit die Spermienvorstufen und steuern unter dem Einfluss von FSH und Testosteron die Spermienentwicklung. DEHP kann dadurch bei Ratten eine Verringerung der Spermienzahl verursachen (RAR, DEHP, 2000)
- MEHP, ein Abbauprodukt von DEHP, übt einen schädlichen Einfluss auf Hoden und Fortpflanzung aus (CSTEE, 1998a). Bei weiblichen Tieren sind die Granulosa-Zellen in den Eileitern der Wirkungsort.
- Als höchste tägliche DEHP-Dosis, die gerade noch keine Hodenschäden verursacht (NOAEL), wurde auf der Basis von Nagetierversuchen 3.700 µg/kg Körpergewicht ermittelt (RAR, DEHP, 2000)

Untersuchungen an Zellkulturen:

- BBP, DBP und DEHP können die Bindung des weiblichen Sexualhormons Östradiol an den Östrogenrezeptor stören (RAR, DEHP, 2000).
- BBP und DBP wirken auf Brustkrebszellkulturen wie Östrogenhormone und erhöhen die Zellteilungsrate und somit das Krebswachstum (RAR DEHP, 2000).
- In einem Test mit Hefezellen auf östrogenartige Wirkung wurde eine absteigende Wirksamkeit von BBP über DBP zu DIBP ermittelt. In einem Test an menschlichen Brustkrebszelllinien wurde die Zellteilungsaktivität gefördert (RAR, DEHP, 2000).

In den aktuellen Entwürfen zur Risikobewertung für DEHP und DBP auf Ebene der Europäischen Union, die von Schweden bzw. den Niederlanden bearbeitet werden, sind die folgenden Einstufungen vorgeschlagen worden (RAR, DEHP, 2000; RAR, DBP 2000[4]):

- DEHP soll eingestuft werden als:
  - kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen ("R60"),
  - kann das Kind im Mutterleib schädigen ("R61"), und
  - kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen ("R64").
- DBP soll eingestuft werden als:
  - kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen ("R62") und
  - kann das Kind im Mutterleib schädigen ("R61").

2.3. Organozinnverbindungen in Kunststoffen

2.3.1. Verwendung

Dem in vielen Bereichen eingesetzten Kunststoff PVC sind stets **Stabilisatoren** zugesetzt, welche die Verarbeitung und Nutzung des Kunststoffs erst ermöglichen. Stabilisatoren sorgen für:

- die Beständigkeit des Kunststoffes, insbesondere PVC, gegen Hitzeeinwirkungen während der Verarbeitungsprozesse sowie
- eine erhöhte Widerstandsfähigkeit des fertigen Kunststoffproduktes gegenüber Sonnenstrahlung (insbesondere UV-Licht).

Zum überwiegenden Teil finden PVC-Stabilisatoren auf der Basis des Schwermetalls Blei Verwendung, aber auch bestimmte Organozinnverbindungen werden verwendet. Wichtige Alternativen sind Kalzium-Zink-Systeme und Barium-Zink-Systeme.

Der Verbrauch an Stabilisatoren auf Basis von Organozinnverbindungen lag 1995 in Euro-



Organozinn als Stabilisator in poppigen Aufblassesseln

[4] Entwurf der Risikobewertung (RAR = Risk Assessment Report) nach der Verordnung 793/93 des Rates der Europäischen Union, der für diesen Stoff von den Niederlanden bearbeitet wird. Die Daten sind unter den Mitgliedsstaaten formell als Bewertungsgrundlage akzeptiert

pa bei 12.500-15.000 Tonnen und machte einen Anteil von 6-8 % des gesamten Stabilisatorverbrauchs für PVC aus (Kaiser *et al.*, 1998; ORTEPA, 2000). Von 1990-1995 wurden in Deutschland 5.000 Tonnen Organozinnverbindungen pro Jahr eingesetzt, wobei sie überwiegend in Hart-PVC zu finden sind (Umweltbundesamt, 1999).

Die Eigenschaften der Organozinnverbindungen können durch die Anzahl und die Kettenlänge des organischen Molekülteiles variiert werden. Von Bedeutung sind Methyl-, Butyl-, Octyl- und Dodecyl-Verbindungen. Häufig werden jedoch Mischungen verschiedener Verbindungen genutzt, um die stabilisierenden Eigenschaften zu steigern. In Lebensmittel-, Pharmazeutik- und Kosmetikverpackungen sowie in Flaschen, vor allem für pflanzliche Öle oder Wein, sowie in Trinkwasserrohren werden Methyl- und Octylzinnverbindungen eingesetzt (Kaiser *et al.*, 1998; ORTEPA, 2000). Aber auch Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) kommen als Stabilisatoren zum Einsatz. So gehen die Funde von bis zu 1.260 µg/kg DBT im Januar 2000 in Fußballtrikots (ARD Fernsehmagazin Plusminus, 2000) auf die Verwendung von Organozinnverbindungen als Stabilisatoren in Aufdrucken aus PVC zurück. In den PVC-Aufdrucken selbst wurden bis zu 7.600 µg/kg DBT und bis zu 2.700 µg/kg MBT gemessen (Greenpeace, 2000).

Dabei ist von Bedeutung, dass das DBT herstellungsbedingt mit 1-5 %Tributylzinn (TBT) verunreinigt ist. Dieses ist grundsätzlich problematisch, weil bereits in extrem niedrigen Konzentrationen eine hormonelle Wirksamkeit für TBT nachgewiesen ist, es das Immunsystem beeinträchtigt und extrem giftig für Wasserorganismen ist.

Das **Biozid** Tributylzinn (TBT) wird neben seinem hauptsächlichen Einsatzbereich in Schiffsanstrichen auch dort verwendet, wo eine giftige, biozide Wirkung zum Schutz vor Schimmelpilzen, Mikroorganismen und Algenbefall benötigt wird. Außerdem soll es dem Schutz von Naturfasern vor einem Befall mit Mikroorganismen während des Transportes und der Verarbeitung dienen. Auf einer Industrieanhörung im März 2000 in Berlin wurde allerdings von den Herstellern angegeben, dass TBT in Deutschland Konsumartikeln nicht mehr gezielt als Biozid zugesetzt wird. Dennoch fanden sich in fast allen PVC-Bodenbelägen, die „ÖkoTest“ untersuchen ließ, TBT-Werte von 11,8-3.520 µg/kg („Öko-Test“, 5/2000). Der Anteil von TBT an der Gesamtmenge der nachgewiesenen Organozinnverbindungen betrug in dieser Untersuchung bis zu 78%. Daraus lässt sich schließen, dass TBT in diesen Artikeln nicht nur als Verunreinigung von DBT anzusehen ist. Entsprechendes gilt für Radlerhosen, auch hier überstieg die TBT-Konzentration (2,6 µg/kg) die von DBT (1,6 µg/kg) deutlich (GALAB, 2000).

In den Niederlanden wurde TBT in Intimhygieneartikeln wie Binden, Slipeinlagen und Tampons gefunden. Werte für Dioctylzinn (DOT) in Damenslips wurden mit 13,2 mg/kg gefunden (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, 2000). Im Mai 2000 konnte in 13 von 17 untersuchten Babywindeln vom deutschen Markt mindestens eine zinnorganische Verbindung (darunter auch TBT) nachgewiesen werden, allerdings nur in geringen Mengen (Greenpeace, 2000).

2.3.2. Belastung der Umwelt

Organozinnverbindungen werden in erheblichem Umfang in der Umwelt gefunden. Die Funde von Mono-, Di- und Tributylzinnverbindungen in Oberflächengewässern sind vor allem auf den nicht von der Umwelt abgeschirmten Einsatz von TBT als Bewuchshemmer in Schiffsanstrichen zurückzuführen. TBT wird in der Umwelt über DBT zu MBT abgebaut. Es ist allerdings auch möglich, dass die Verwendung von DBT als Stabilisator in Kunststoffen zur Belastung der Oberflächengewässer beiträgt. Die Anwesenheit von Octylzinnverbindungen ist allein auf direkte Einträge zurückzuführen, da sie nicht als Biozide, sondern nur als Stabilisatoren in PVC eingesetzt werden (Kaiser *et al.*, 1998).

Auch im Hinblick auf die Belastung der Umwelt sind die während der Nutzung der PVC-Produkte ausgewaschenen Organozinnverbindungen von Bedeutung, die sich vor allem im Abwasser wiederfinden. Dies gilt in erster Linie für Weich-PVC, wo die enthaltenen Weichmacher diesen Prozess begünstigen. Auswaschungsversuche mit PVC-Rohren zeigten, dass Methyl- und Butylzinn mit Werten von mehr als

0,1 Mikrogramm Zinn pro Liter (µg Sn/l) abgegeben werden. Die Auswaschung erfolgte vor allem in den ersten Stunden (Umweltbundesamt, 1999; Kaiser *et al.*, 1998). Als Eintragsquellen sind auch Regenwasserrohre aus PVC sowie im Außenbereich verwendetes PVC denkbar (z.B. Dachplanen oder -platten und wetterfeste Folien, Gartenschläuche), aus denen Organozinnverbindungen ausgewaschen werden.

Mit dem Abwasser gelangen Organozinnverbindungen über Kläranlagen und Klärschlämme schließlich in die Umwelt. Die Verbindungen binden sich unterschiedlich stark an den Klärschlamm und werden nur teilweise aus dem Wasser entfernt. In ungeklärtem Abwasser wurden Konzentrationen von 0,14-0,56 µg/l Monobutylzinn (MBT), 0,13-1,03 µg/l Dibutylzinn (DBT) und 0,06-0,22 µg/l Tributylzinn (TBT) gemessen (Kaiser *et al.*, 1998). Über das Ausbringen von Klärschlamm können Organozinnverbindungen überdies in Ackerböden eingetragen werden. Die im geklärten Wasser verbliebenen gelösten Organozinnverbindungen werden in Gewässer (Flüsse, Seen) eingeleitet.

Über das Verhalten von Organozinnverbindungen bei der Entsorgung von PVC-Produkten liegen nur wenige Untersuchungen vor. Ein Auswaschen dieser Verbindungen aus Mülldeponien wurde bislang nur für Mono- und Dibutylzinn nachgewiesen (Krinitz *et al.*,1999).

Organozinnverbindungen sind im Wasser schwer abbaubar. Der Abbau von Mono- und Dibutylzinnverbindungen in Süß- und Salzwasser benötigt mehrere Tage oder Wochen (Krinitz *et al.*, 1999). In Labortests wurde für Dibutylzinn eine Abbaurate von höchstens 35 % und für eine Mischung aus Mono- und Dioctylzinn von 22-44 % innerhalb von 28 Tagen ermittelt (Umweltbundesamt, 1998). Der Abbau der Verbindungen erfolgt vor allem auf biologischem Weg durch Mikroorganismen, wobei deren Abbauleistung neben der Populationszusammensetzung von ihrer Anpassung an Organozinnverbindungen abhängt.

MBT und DBT sind in der Umwelt zum überwiegenden Teil an Schwebstoffe und Sedimente gebunden. Diese Bindung an Substrate sowie niedrige Temperaturen verlangsamen den Abbau erheblich (Umweltbundesamt, 1999). Die geschätzte Halbwertszeit im Sediment beträgt für DBT bis zu 6 Jahre. Entsprechend finden sich in Küstensedimenten nicht nur hohe Konzentrationen von TBT, sondern auch von DBT und MBT. Ob die Geschwindigkeit des Abbaus vom Kontakt mit Sauerstoff abhängt bzw. ob der Abbau durch Luftabschluss beschleunigt oder verlangsamt wird, ist nicht geklärt. Bei Lichteinwirkung geht der Abbau im Wasser schneller vonstatten (Krinitz *et al.*, 1999).

In Organismen reichern sich Organozinnverbindungen in unterschiedlichem Ausmaß an (WWF, 1999). In Weichtieren (z.B. Schnecken, Muscheln, Tintenfische) wurden generell sehr hohe Konzentrationen gemessen. Für Butylzinnverbindungen wurden Belastungen im Gewebe von Muscheln und Schnecken nachgewiesen, die weit über den Belastungen des umgebenden Sediments lagen (Umweltbundesamt, 1999). Die Anreicherung von Organozinnverbindungen über die Nahrungskette in den Lebensgemeinschaften der Gewässer ist gut dokumentiert. Untersuchte Braunalgenproben aus der Nordsee ergaben Werte bis zu 450 Mikrogramm Zinn pro Kilogramm (µg Sn/kg) Frischgewicht, in Schnecken waren bis zu 3200 µg/kg, in Muscheln bis zu 3400 µg/kg zu finden. Nordseeheringe waren mit 20.000-236.000 µg/kg belastet und im Fettgewebe von Delfinen aus dem Mittelmeer wurden bis zu 48.300 µg Sn/kg nachgewiesen. In Schweden wurde die Trockensubstanz von Miesmuschelproben auf ihren Gehalt an Organozinnverbindungen untersucht und bis zu 1.480.000 µg/kg Zinn darin gefunden (Krinitz *et al.*, 1999).

Untersuchungen aus England haben gezeigt, dass die Belastung von Finn-, Grind-, Zwerg- und Zwergpottwalen sowie Tümmlern, Delfinen und Kegelrobben mit Butylzinnverbindungen weit verbreitet ist (IVM, 1998; Law *et al.*, 1998 und 1999). Gewebeproben von Tümmlern der japanischen Küste zeigten, dass sich DBT hauptsächlich in Blut, Milz, Nebennierendrüse und Leber anreichert, hier sind Konzentrationen von bis zu 3000 µg/kg Frischgewicht ermittelt worden (Iwata *et al.*, 1997; IVM, 1998).

2.3.3. Belastung des Menschen

Eine Aufnahme von Organozinnverbindungen ist über verschiedene Wege möglich:

- über die **Nahrung** durch
  - belastete Meeresfrüchte
  - Nahrungsmittel, die aus ihrer Verpackung (z.B. Folien) Organozinnverbindungen aufgenommen haben
  - Nahrungsmittel, die bei ihrer Verarbeitung Organozinnverbindungen aus Kunststoffen der Verarbeitungsanlagen, Lager- oder Transportbehältern aufgenommen haben
  - Nahrungsmittel von Äckern, die mit Klärschlämmen gedüngt werden
  - Trinkwasser, das durch PVC-Rohre geleitet wurde.

- über die **Haut** durch Kleidungsstücke, die Organozinnverbindungen als Stabilisatoren in PVC-Applikationen oder als antibakterielle Zusätze enthalten

Organozinnverbindungen wie TBT und DBT wurden weltweit in der Muskulatur von Speisefischen gefunden (WWF, 1999). In der südlichen Ostsee konnten Belastungen mit Butylzinnverbindungen von bis zu 455 µg/kg Frischgewicht nachgewiesen werden (Kannan & Falandysz, 1997). Damit wird für den Verzehr von hoch belastetem Fisch oder generell hohem Fischkonsum die tolerierbare tägliche Aufnahme für TBT von 0,25 µg/kg Körpergewicht pro Tag (Penninks, 1993; US-EPA, 1997) überschritten.

In einer Untersuchung der Zeitschrift “Öko-Test” wurden Fischkonserven verschiedener Hersteller getestet. In allen sechzehn untersuchten Produkten wurden DBT und TBT, in dreizehn Konserven MBT nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen für MBT bei bis zu 9 µg/kg, für DBT bei bis zu 4 µg/kg und für TBT bei bis zu 27 µg/kg (“Öko-Test”, 2/2000). In Fruchtsäften sind 0,9-16,3 µg/kg Octylzinnverbindungen gefunden worden. In Kanada wurde in Wein, der in PVC-Tanks transportiert wurde, DBT in Konzentrationen bis zu 138 µg/l gemessen (Forsyth *et al*., 1992). Eine japanische Untersuchung von Gebrauchsartikeln aus Kunststoff fand besonders hohe Werte von MBT (bis zu 130.000 µg/kg), DBT (bis zu 140.000 µg/kg) und TBT (bis zu 800 µg/kg) in Backpapier. Bei der Zubereitung von Keksen auf dem Backpapier wurden Organozinnverbindungen auf diese übertragen. Die gebackenen Kekse enthielten bis zu 260 µg/kg MBT, 720 µg/kg DBT sowie 15 µg/kg TBT (Takahashi *et al*., 1999).

Neben der Nahrung kann auch Trinkwasser mit Organozinn belastet sein. Im Trinkwasser kanadischer Haushalte wurden verschiedene organische Zinnverbindungen mit Konzentrationen bis zu 0,26 Mikrogramm Zinn pro Liter nachgewiesen. Im Wasserwerk konnten im aufbereiteten Wasser aber keine Zinnverbindungen nachgewiesen werden, so dass die Belastung des Trinkwassers auf das Fließen des Wassers durch die PVC-Rohre zurückgeht (Kaiser *et al*., 1998).

Auch die Verwendung als Stabilisator oder antimikrobieller Wirkstoff in Textilien kann eine relevante Belastung darstellen (siehe Kap. 4.1). Belastete Kleidungsstücke können zu einer Aufnahme der Verbindungen über die Haut führen.

In menschlichen Leber- und Blutproben wurden bereits Butylzinnverbindungen nachgewiesen. In Leberproben fanden sich bis zu 22 µg/kg MBT und bis zu 78 µg/kg DBT (Kannan & Falandysz, 1997; Kannan *et al*., 1999; Loganathan & Whalen, 1999; Takahashi *et al*., 1999).

2.3.4. Wirkung

Die Schädlichkeit der Organozinnverbindungen für **Ökosysteme** nimmt von sogenannten tri- zu monosubstituierten Verbindungen ab. Die akuten Werte liegen für verschiedene Organismengruppen größtenteils unter 1.000 Mikrogramm pro Liter (µg/l) und kennzeichnen die Substanzen als sehr giftig für Wasserorganismen. In einem Test mit Kieselalgen *(Scenedesmus obliqus)* stellte die Hälfte der Organismen bei einer DBT Konzentration von 6,5 Mikrogramm Zinn pro Liter (µg Sn/l) ihr Wachstum ein und 95 µg Sn/l reichten als niedrigste Konzentration aus, um auf Regenbogenforellen tödlich zu wirken (Krinitz *et al*., 1999). Auch Untersuchungen von Blutzellen verschiedener Muschelarten des Meeres ergaben, dass DBT eine höhere Zellgiftigkeit als TBT und MBT besitzt. Der wichtigste Mechanismus der Immunabwehr von Weichtieren wird hierbei geschädigt (Bouchard *et al*., 1999). Für TBT konnte inzwischen bei weltweit über 150 Schneckenarten eine hormonähnliche Wirkung nachgewiesen werden, die im Extremfall bis zur Penisausbildung bei weiblichen Tieren („Imposex“) und sich daraus ergebener Unfruchtbakeit führen kann.

Die Wirkungen von Organozinnverbindungen auf den **Menschen** treffen vor allem das Immunsystem, die Gallengänge, die Leber, das Nervensystem sowie die Fortpflanzungsvorgänge (Umweltbundesamt, 1999). So konnten z.B. schädliche Auswirkungen von Butylzinnverbindungen auf das menschliche Immunsystem nachgewiesen werden, die zuvor nur für Ratten bekannt waren (Loganathan & Whalen, 1999). Inzwischen wurden auch Effekte von TBT auf das Aromatase-Enzymsystem von Menschen gefunden, das verantwortlich für die Bildung von weiblichen Geschlechtshormonen ist. Wird das Enzymsystem gehemmt, werden nur männliche Geschlechtshormone gebildet (Heidrich *et al.*, 1999). Die an lebenden Tieren (in vivo) nachgewiesene schädliche Wirkung auf das Immunsystem wird durch eine direkte Wirkung bestimmter Organozinnverbindungen (TBT, DBT und DOT) auf die T-Lymphozyten hervorgerufen. Hierfür lag die niedrigste wirksame Dosis für Ratten für ein Gemisch aus Mono- und Dioctylzinn (MOT und DOT) bei 1.500 µg/kg Körpergewicht und für Dibutylzinn (DBT) bei 2.500 µg/kg. Verschiedene Dibutylzinnverbindungen zeigten ab einer Dosis von 5.000 µg/kg pro Tag bei Ratten auch fruchtschädigende Wirkungen (Krause, 1992; Umweltbundesamt, 1999).

Angesichts fehlende Langzeitstudien für DBT legt das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) mit 25 µg/kg Körpergewicht jedoch die gleiche und damit deutlich niedrigere Schwelle für Immuneffekte im Rattenversuch zu Grunde wie für TBT (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, 2000).

Die Effektschwelle für Dioctylzinnverbindungen (DOT) liegt deutlich höher. Aus dem derzeit gültigen Wert für die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge von 0,6 Mikrogramm Zinn pro Kilogramm (µg Sn/kg) (Joint Research Centre, 2000) lässt sich mit dem Sicherheitsfaktor von 100 eine fiktive Wirkschwelle für den Tierversuch (NOAEL) von 210 µg/kg zurückrechnen. Für MMT (Monomethylzinn) und DMT (Dimethylzinn) als Zusätze in Kunststoffen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen listet die Europäische Kommission die täglich tolerierbare Aufnahme mit 3 µg Sn/kg auf. Die tolerablen Aufnahmen für andere Organozinnverbindungen sind deutlich höher und betragen für MOT (Monooctylzinn) 20 µg Sn/kg und für MDT (Monododecylzinn) 400 µg Sn/kg (Joint Research Centre, 2000).

3. Mögliche Gefahren für die menschliche Gesundheit

3.1. Darstellung der Bewertungsmethode

Die Darstellung des Gesundheitsrisikos für den Menschen durch die Belastung mit Chemikalien in Kunststoffen erfolgt im Rahmen dieser Broschüre durch den Vergleich zwischen der Dosis eines Stoffes, bei der im Tierversuch entweder noch kein (NOAEL = No Observed Adverse Effect Level) oder gerade eben (LOAEL = Low Observed Adverse Effect Level) ein schädlicher Effekt auftritt, mit der gemessenen oder berechneten täglichen Aufnahmedosis in den menschlichen Körper.

Die tägliche Aufnahmemenge kann über mehrere Wege ermittelt werden:

- Aus der gemessenen Konzentration eines Stoffes in der Nahrung, in der Atemluft oder in Gebrauchsgegenständen läßt sich unter der Annahme bestimmter Ernährungsgewohnheiten, eines bestimmten Atemvolumens oder bestimmter Kontaktzeiten eines Gegenstandes mit der Haut die Aufnahme in den Körper kalkulieren. Dabei wird zunächst vorsorglich angenommen, dass die gesamte aufgenommene Menge auch tatsächlich in den Stoffwechsel des Körpers eingreifen kann. Die tatsächlich wirksame Dosis kann je nach Tierart, Stoffeigenschaften und Aufnahmepfad kleiner sein.
- Aus der Konzentration im menschlichen Gewebe läßt sich die tägliche Aufnahmemenge errechnen. Diese Methode verlangt genaue Kenntnisse über die im Körper stattfindenden Transport- und Abbauprozesse.
- Über mathematische Modelle kann für die verschiedenen möglichen Wege der Belastung die täglich aufgenommene Menge kalkuliert werden. Dabei wird vom schlimmsten Fall und damit von der größtmöglichen Aufnahme ausgegangen. Für diesen Ansatz ist ein Wissen über alle relevanten Quellen der Belastung nötig.

Aus der aktuellen Belastung und der Effektschwelle im Tierversuch werden dann Sicherheitsspannen errechnet, die bei der Beurteilung des Risikos eine zentrale Rolle spielen. Die Sicherheitsspannen geben an, um das wievielfache die aktuelle Belastung kleiner ist als die Dosis, bei der im Tierversuch gerade noch keine schädlichen Effekte zu beobachten war. Je kleiner der Wert ist, desto dringlicher müssen Maßnahmen getroffen werden, um die aktuelle Belastung der jeweiligen Bevölkerungsgruppe zu vermindern.

In den folgenden Abschnitten finden sich jeweils Tabellen, in denen beispielhaft bestimmte Belastungen den Effektschwellen aus dem Tierversuch gegenübergestellt werden. Diese sollen verdeutlichen, welchen Anteil verschiedene Belastungswege an der Gesamtbelastung von erwachsenen KonsumentInnen und Kindern haben. Es wird jeweils angegeben, in welcher Größenordnung die Sicherheitsspanne liegt und erläutert, welche Wissenslücken bestehen. Dabei ist zu beachten, dass es keine feste Regel gibt, wie groß eine akzeptable Sicherheitsspanne sein muss. Die Interpretation der Sicherheitsspannen hängt davon ab

- wie groß die bestehenden Wissenslücken sind,
- ob es um die Belastung von Erwachsenen, Kindern oder Säuglingen geht
- ob die Konzentration des jeweiligen Stoffes in der Umwelt und in der Muttermilch langfristig zunimmt und
- welches Risiko als gesellschaftlich akzeptabel angesehen wird.

Ist die Datenlage ausreichend, wird üblicherweise eine Sicherheitsspanne von 100 (für Erwachsene) und von 1.000 (für Kinder) als Schwelle angesehen, unterhalb derer Maßnahmen erforderlich werden. Es kann aber unter gewissen Umständen auch erforderlich sein, vorsorglich Maßnahmen zu ergreifen, selbst wenn die gegenwärtige Sicherheitsspanne über 10.000 liegt. Das gilt beispielsweise für Stoffe, die sich in der Nahrungskette anreichern und in der Muttermilch gefunden werden oder über deren mögliche Wirkungen noch große Wissenslücken bestehen.

Das Bewertungsmodell ist in der Lage, die Aufsummierung von Einzelbelastungen aus verschiedenen Quellen und über verschiedene Wege zu berücksichtigen. Unberücksichtigt bleibt dagegen, dass sich die Wirkungen der verschiedenen Chemikalien, denen ein Mensch gleichzeitig aus-

gesetzt ist, addieren und sogar gegenseitig verstärken können. Zudem wird in den üblicherweise durchgeführten Tierversuchen die hormonelle Wirksamkeit der Stoffe meist nicht untersucht, so dass die bereits durch sehr geringe Dosen auslösbaren Wirkungen unerkannt bleiben können.

Die Risikodarstellung beruht auf Daten aus den Entwürfen von Risikobewertungen der Europäischen Union (Flammschutzmittel und Phthalate) sowie des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) für Organozinnverbindungen. Dabei ist zu beachten, dass für keine der genannten Stoffgruppen die Bewertung bislang abgeschlossen ist. Die jeweiligen Daten sind als vorläufig anzusehen und können sich im Fortgang der weiteren Diskussion ändern.

3.2. *Bromierte Flammschutzmittel*

Bromierte Flammschutzmittel werden weit verbreitet in der Umwelt nachgewiesen und reichern sich in der Nahrungskette an. Die bestehenden Belastungen von Pottwalen weisen darauf hin, dass sie über weite Strecken transportiert werden und zur Verschmutzung zivilisationsferner Naturräume führen. Welche langfristigen Effekte in den Ökosystemen dadurch ausgelöst werden, ist kaum vorhersagbar.

Für PentaBDPE ist der Bewertungsprozess auf der Ebene der Europäischen Union nahezu abgeschlossen (RAR, PentaBDPE, 1999/2000). Für die tägliche Belastung durch die Aufnahme von PentaBDPE über die Nahrung, das Trinkwasser und die Atemluft sind die gegenwärtigen Sicherheitsspielräume berechnet worden (Tab. 3). Sie basieren auf der geschätzten täglichen Aufnahmemenge von PentaBDPE durch den erwachsenen Mitteleuropäer von derzeit etwa 0,8 µg/kg Körpergewicht (0,1 µg/kg ohne Wurzelgemüse) aus diffusen Quellen. Für Säuglinge wird eine täglich mit der Muttermilch aufgenommene Dosis polybromierter Diphenylether von 0,035 µg/kg angesetzt. Bei einem Vergleich mit der Effektschwelle für Leberschäden im Nagetierversuch von 450 µg/kg (NOAEL) und von 800 µg/kg (LOAEL) für Verhaltensstörungen ergeben sich Sicherheitsspannen von kleiner 1.000 für Erwachsene und ungefähr 10.000 für Säuglinge.

Der Nachweis bromierter Flammschutzmittel in der Muttermilch zeigt, dass die Belastung des Menschen über die Nahrung und die Umwelt zur Anreicherung dieser Substanzen im menschlichen Körper führt, Tendenz steigend. Zudem bestehen insbesondere bei Säuglingen erhebliche Unsicherheiten, inwieweit die Wirkungsschwelle für

Tab. 3: Mögliche gesundheitliche Gefahren durch verschiedene polybromierte Diphenylether (nach RAR, PentaBDPE, 1999/2000)

Belastungswege	Höhe der Belastung (µg/kg KG)	Sicherheitsspanne im Vergleich zur Effektschwelle im Tierversuch (NOAEL 450 bzw LOAEL 800 µg/kg KG pro Tag)
Nahrung, Trinkwasser und Luft aus diffusen Quellen mit PentaBDPE	0,1	< 10.000
Nahrung, Trinkwasser und Luft aus diffusen Quellen mit PentaBDPE, falls sich die Belastung von Wurzelgemüse bestätigen sollte.	0,8	< 1.000
Muttermilchbelastung mit PentaBDPE	0,0095	< 100.000
Muttermilchbelastung mit polybromierten Diphenylethern*	0,035	ungefähr 10.000

*In der Muttermilch werden neben PentaBDPE auch andere polybromierte Diphenylether mit 3-6 Bromatomen gefunden, hauptsächlich TetraBDPE

Leberschäden und Verhaltensstörungen aus Tierversuchen die möglichen Wirkungen auf den sich entwickelnden Organismus auch nur annäherungsweise wiedergeben kann. Im Rahmen der Risikobewertung der Europäischen Union kamen die Mitgliedsstaaten daher übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass Minderungsmaßnahmen erforderlich sind, selbst wenn die Sicherheitsspannen gegenwärtig noch sehr groß erscheinen. Auch DecaBDPE ist trotz der Molekülgröße und der dadurch erschwerten Aufnahme in den Körper kein akzeptables Flammschutzmittel für Kunststoffe. Es wird in der Umwelt weitverbreitet nachgewiesen und es besteht der Verdacht, dass es zu Verbindungen mit weniger Bromatomen abgebaut und damit für die Aufnahme in Organismen zugänglich wird.

Neben den Umwelt- und Gesundheitsrisiken bereiten bromierte Flammschutzmittel auch Abfallprobleme. Der größte Teil flammgeschützter Kunststoffe wird in Europa gegenwärtig nicht in Abfallbeseitigungsanlagen mit der neuesten Technik verbrannt, sondern landet auf Deponien, in Recyclinganlagen oder in Industrieanlagen zur Ausnutzung der Verbrennungswärme. Dabei ist die Freisetzung krebserregender und hormonell wirksamer Stoffe wie Dioxine und Furane nicht auszuschließen.

Aufgrund der steigenden Konzentrationen bromierter Flammschutzmittel in der Umwelt und in der menschlichen Muttermilch ist ein Verwendungsverbot dieser Stoffe für die Europäische Union dringend erforderlich. Offensichtlich lassen sich bromierte Diphenylether nicht so handhaben, dass eine Anreicherung in den Ökosystemen und schädliche Effekte auszuschließen sind. Zudem gibt es bislang keine geeignete Entsorgungsstruktur in Europa, in der flammgeschützte Altprodukte (Abfälle) umweltgerecht entsorgt werden können. Die Verwendung dieser Stoffe sollte daher eingestellt werden und auch Tetrabrombisphenol A (TBBA) stellt in dieser Hinsicht keine geeignete Alternative dar. Bei einem Verbot ist allerdings zu beachten, dass es noch nicht für alle bromierten Flammschutzmittel risikoärmere Alternativen gibt und daher angemessene Übergangsfristen notwendig werden. Ausserdem ist bislang unklar, wie ein Verbot auch auf Importware, die Flammschutzmittel enthält (Elektronikgeräte, Möbel), praktisch umgesetzt werden kann.

Schon jetzt sind diverse Alternativen verfügbar. Abgesehen von einem Verzicht auf chemischen Flammschutz, zum Beispiel durch konstruktive Lösungen im Baubereich oder die Veränderung übertriebener Sicherheitsnormen für den Flammschutz, stehen zur Zeit Aluminium- und Magnesiumhydroxid als brom- und chlorfreie Alternativen zur Verfügung. Darüber hinaus könnten Ammoniumpolyphosphat, Zinkborat oder roter Phosphor geeignete Ersatzstoffe sein, sie sind aber noch nicht ausreichend auf ihre Wirkung auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt untersucht worden (DEPA, 1999).

Dass es bei den Elektronikartikeln schon jetzt ohne bromierte Flammschutzmittel geht, beweist die Ankündigung von SONY ab dem Jahr 2000 europaweit und bis 2002 weltweit nur noch Produkte ohne bromierte Flammschutzmittel vertreiben zu wollen (http://www.world.sony.com).

3.3. Phthalate

Phthalate gelangen über viele Wege in die Umwelt, wobei Ausdampfen, Auswaschen, Abrieb und andere diffuse Verluste aus Weich-PVC-Produkten die wichtigsten Quellen sind. Auch Produkte, die wie der Abrieb vom Unterbodenschutz des Autos in der Umwelt verbleiben, spielen dabei eine wichtige Rolle. Die geringe Abbaubarkeit der Phthalate unter Umweltbedingungen hat zur Folge, dass sie in Gewässern und Sedimenten z. T. in sehr hohen Konzentrationen zu finden sind. Auch in Wasserorganismen kann eine Anreicherung stattfinden. Menschen können in erster Linie über Nahrung, den direkten Kontakt mit weichmacherhaltigen Bedarfsgegenständen sowie über die Schadstoffkonzentrationen in der Innenraumluft belastet werden.

Auch für Phthalate können Sicherheitsspannen berechnet und damit das relative Risiko für verschiedene Belastungswege verglichen werden (Tab. 4; nach RAR, DEHP, 2000). Die geschätzte tägliche Gesamtbelastung des erwachsenen Mitteleuropäers mit DEHP über verschiedene Wege liegt in einer Größenordnung von 10-20 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) Körpergewicht (KG) aus diffusen Quellen. In der Nähe von Industrieanlagen kann sie sich verdop-

Tab. 4: Mögliche gesundheitliche Gefahren für erwachsene KonsumentInnen durch DEHP-Belastung (nach RAR, DEHP, 2000)

Belastungswege	Höhe der Belastung (µg/kg KG und Tag)	Sicherheitsspanne im Vergleich zur Effektschwelle für Hodenschäden von 3.700 µg/kg KG pro Tag (NOAEL)
Direkte Aufnahme: Nahrung und Trinkwasser	3,0	ungefähr 1.000
Aufnahme über die Haut: PVC Handschuhe	9,2	<1.000
Aufnahme über die Atmung: Auto-Innenraumluft Wohnungs-Innenraumluft	 0,9 4,4	 <10.000 ungefähr 1.000

peln. Bei einem Vergleich mit der Effektschwelle, bei der in Nagetierversuchen gerade noch keine Hodenschäden auftraten (NOAEL), ergeben sich für erwachsene KonsumentInnen je nach Belastungspfad Sicherheitsspannen von < 1.000 bis < 10.000.

Für Säuglinge und Kleinkinder stellt sich eine andere Belastungssituation (Tab. 5). Die Gesamtbelastung bei intensivem Kontakt mit Spielzeug oder anderen Kleinkindartikeln sowie einer PVC-reichen Wohnungseinrichtung und phthalatbelasteter Nahrung (Babynahrung sowie feste Nahrung) kann bis zu einer Größenordnung von 300 µg/kg Körpergewicht steigen. Bei gleichbleibendem Bezugswert von 3.700 µg/kg als Effektschwelle aus dem Tierversuch verringert sich damit die Sicherheitsspanne für DEHP auf weit unter 100. Dabei stellt nicht nur Spielzeug eine relevante Belastungsquelle dar, sondern auch die Innenraumluft, Nahrung und der Hautkontakt mit diversen Kleinkindartikeln.

Bei der Interpretation der Sicherheitsspannen ist außerdem zu berücksichtigen, dass

Tab. 5: Mögliche gesundheitliche Gefahren für Kinder und Säuglinge durch DEHP-Belastung (nach RAR, DEHP, 2000)

Belastungswege	Höhe der Belastung (µg/kg KG und Tag)	Sicherheitsspannen im Vergleich zur Effektschwelle für Hodenschäden von 3.700 µg/kg Kg pro Tag (NOAEL)
0-3 Monate: Babynahrung Muttermilch	 130* 21	 <100 <1.000
3-12 Monate: Babynahrung Muttermilch	 49 8	 <100 <1.000
Direkte Aufnahme über feste Nahrung und Trinkwasser	84	< 100
Aufnahme über den Mund: Kinderspielzeug	200	< 100
Aufnahme über die Haut: Kinderspielzeug und Kinderartikel	12	< 1.000
Aufnahme über die Atmung: Auto-Innenraumluft Wohnungs-Innenraumluft	 2 20	 < 10.000 < 1.000

* bezogen auf Gesamtphthalat

DEHP nicht der einzige Schadstoff ist, dem der kindliche Organismus ausgesetzt ist. Bereits ein Unterschreiten der Sicherheitsspanne für DEHP von 1.000 erfordert daher dringliche Maßnahmen.

Obwohl die Belastung des kindlichen Organismus mit DEHP aus der Muttermilch eine relevante Belastungsquelle darstellt, wird dennoch deutlich, dass die industriell gefertigte Babynahrung deutlich höher mit Phthalaten belastet ist als Muttermilch. Künstliche Babynahrung stellt schon aus diesem Grund keine Alternative dar. Darüber hinaus überwiegen andere Vorteile des Stillens deutlich die Risiken durch DEHP in der Muttermilch.

Die Europäische Kommission hat im Dezember 1999 ein vorläufiges Verbot von bestimmten Phthalaten (darunter DBP, DEHP, DINP und DIDP) in Babyspielzeug für Kinder bis 3 Jahren verhängt. In Deutschland ist seit März 2000 eine entsprechende Verordnung in Kraft. Noch kurz vor Inkrafttreten des Verbotes konnte die Zeitschrift “ÖkoTest” in sieben von elf untersuchten Plastiktieren Phthalate nachweisen (“ÖkoTest”, 5/2000). Es ist davon auszugehen, dass umfangreiche behördliche Kontrollen erforderlich sind, um die Hersteller von Spielzeug, die Importeure von Spielzeug und den Handel dazu zu veranlassen, das Verbot zu befolgen.

Der Nachweis von DEHP und anderen Phthalaten in allen Bereichen der Umwelt sowie ihr Auftreten im menschlichen Gewebe und in der Muttermilch machen allerdings viel weitergehende Schritte notwendig: Auf DEHP als Weichmacher in Kunststoffen sollte in vielen Bereichen ganz verzichtet werden, insbesondere in der Herstellung von Kinderartikeln und Bekleidung sowie in Materialien, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen und die für die Inneneinrichtung von Wohnungen verwendet werden. Entsprechendes gilt für Außenanwendungen, die starken Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Andere Phthalate wie DINP und DIDP kommen als Alternativen nicht in Betracht. Sie werden zwar nicht als fortpflanzungsschädigend eingestuft, führen aber auch schon bei relativ niedrigen Dosen im Tierversuch zu Leber und Nierenеffekten. Ein Ersatz von DEHP durch diese Phthalate würde dazu führen, dass auch sie in steigenden Konzentrationen in Umwelt und Muttermilch auftauchen würden. Als einzige Alternative ist der Ersatz von Weich-PVC durch Materialien anzusehen, die keine Weichmacher oder vergleichbar gefährliche Stoffe freisetzen. Beispiele dafür sind Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Linoleum für Bodenbeläge sowie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) für Dachbahnen, Verpackungen oder Kabelmäntel.

3.4. Organozinnverbindungen

Belastungen mit Organozinnverbindungen in der Umwelt können aus verschiedenen Quellen stammen. Die wichtigste Quelle ist ihre Verwendung als Biozid in Antifoulingprodukten (TBT) und als Pestizid in der Landwirtschaft (überwiegend Triphenylzinn, TPT). Aber einige der Verbindungen werden auch als Stabilisatoren oder Biozide in Kunststoffprodukten eingesetzt. Die schlechte Abbaubarkeit der Organozinnverbindungen und die niedrige Wasserlöslichkeit führen zu einer Anreicherung in Sedimenten und Organismen. Eine hohe Belastung diverser Meerestiere einschließlich der Meeressäuger und der Speisefische ist eine der Folgen.

Nahrung ist aber nicht die einzige Quelle der Belastung des Menschen mit Organozinnverbindungen. Auch die Verwendung als Stabilisator oder antimikrobieller Wirkstoff in Kunststoffprodukten und Textilien kann eine relevante Belastung darstellen. Belastete Kleidungsstücke können zu einer Aufnahme der Verbindungen über die Haut führen, darunter auch TBT, das nachgewiesener Maßen hormonähnliche Wirkungen hat.

Wie schon für die Flammschutzmittel und Phthalate soll auch für Organozinnverbindungen das Risiko für die menschliche Gesundheit über verschiedene Belastungswege größenordnungsmäßig miteinander verglichen werden (Tab. 6). Dabei stehen mögliche Gesundheitsgefahren durch das Essen von Fisch und anderen belasteten Meeresfrüchten klar im Vordergrund. Die Sicherheitsspanne für Erwachsene liegt bei hohem Fischkonsum oder hoch belastetem Fisch unter 100 und damit deutlich zu niedrig. Aber auch andere Belastungswege sind nicht zu vernachlässigen, wie z.B. die Verwendung von Dioctylzinn (DOT) in Lebensmittel-

Tab. 6: Mögliche gesundheitliche Gefahren für erwachsene KonsumentInnen durch Belastung mit Organozinnverbindungen (nach BgVV, 2000)

Beispiele für Belastungswege	Höhe der Belastung (µg/kg KG und Tag)	Sicherheitsspannen im Vergleich zur Schwelle für immuntoxische Wirkungen im Tierversuch von 25 µg/kg KG pro Tag für TBT und DBT sowie von 210 µg/kg für DOT (NOAEL)
Direkte Aufnahme über Nahrung:		
• Organozinn (TBT+DBT+MBT) bei hohem Fischkonsum und hochbelasteten Tieren (1)	0,333	< 100
• DOT aus Lebensmitteln in Hart-PVC-Verpackungen	0,18	ungefähr 1.000
Aufnahme über die Haut:		
• TBT aus Radlerhosen (hypothetischer Gehalt 110 mg/kg)	0,04	< 1.000
• DOT aus Damenslips	0,004	< 100.000

(1) Der NOAEL wird nur auf TBT und DBT bezogen, die meist den wesentlichen Anteil ausmachen.

verpackungen und Damenslips sowie von TBT in Textilien.

Viele der Organozinnverbindungen sind in der Umwelt schwer abbaubar, für Mensch und Tier extrem giftig und zeigen eine starke Neigung zur Anreicherung in Meerestieren einschließlich des Fisches für die menschliche Ernährung. Das gilt insbesondere für Butylzinnverbindungen. Aber auch Dioctylzinn in kann zur Belastung des Menschen mit Organozinnverbindungen beitragen und Immunstörungen hervorrufen. Entsprechend sollten Butylzinnverbindungen und Dioctylzinn für alle Anwendungen verboten werden, von denen aus sie in die Umwelt gelangen können sowie in sämtlichen Gebrauchs- und Konsumartikeln. Alternativen zur Stabilisierung von Kunststoffen gegen ultraviolette Strahlung und Wärme sind verfügbar (Barium-/Kalzium-Zink Systeme). Auf eine für Mikroorganismen giftige, biozide Ausrüstung von Bekleidungstextilien sollte gänzlich verzichtet werden.

4. Was tun?

Der Nachweis bedeutender Konzentrationen an bromierten Flammschutzmitteln, Phthalat-Weichmachern und Organozinnverbindungen in der Umwelt, in Nahrungsmitteln, in tierischem Gewebe und in der Muttermilch zeigt, dass der bisherige Umgang mit gefährlichen Stoffen nicht mit ausreichender Vorsorge stattfindet. Offensichtlich sind Industrie und Handel nicht in der Lage, die Verwendung dieser Stoffe so unter Kontrolle zu halten, dass eine globale Verteilung und Anreicherung in der Umwelt vermieden werden kann.

Welche Konsequenzen müssen sich daraus ergeben?

Die **Wirkungen langlebiger, synthetischer Chemikalien, die sich in Organismen anreichern können,** sind für den tierischen und menschlichen Organismus nicht vorhersagbar. Das gilt in noch stärkerem Maße für das gleichzeitige Einwirken zahlreicher unterschiedlicher Chemikalien. Insbesondere der empfindliche Stoffwechsel heranwachsender Nachkommen oder empfindliche Ökosysteme wie das Meer sollten daher derartigen chemischen Stoffen grundsätzlich nicht ausgesetzt werden, egal in welcher Menge. Das Beispiel hormonähnlicher Wirkungen von Tributylzinn (TBT) auf Meeresschnecken mit seinen weltweit verbreiteten schädlichen Folgen zeigt, wozu es führen kann, wenn chemische Stoffe in der Umwelt Effekte ausüben, die vor ihrem flächendeckenden Einsatz nicht erkannt worden waren.

Um entsprechende Folgen für Tier und Mensch zu vermeiden, ist ein **Vorsorgeansatz** nötig. Dieser verlangt, dass Maßnahmen auch dann schon ergriffen werden, wenn es wissenschaftlich noch nicht zweifelsfrei geklärt ist, in welchem Ausmaß schädliche Effekte tatsächlich eintreten können. Nichtwissen darf kein Grund sein, tatenlos zu bleiben. Denn das mögliche Wissen über das Verhalten gefährlicher Stoffe in der Umwelt und im menschlichen Organismus ist prinzipiell begrenzt und wird es auch bleiben.

Was bedeutet das für **Zusätze in Kunststoffen**?

Die Verwendung von Kunststoffzusätzen, die gefährliche Eigenschaften haben und sich zudem aus dem Kunststoff herauslösen können, sollte eingestellt werden. Das gilt insbesondere für:

- Kinderspielzeug und andere Kinderartikel,
- Textilien,
- sonstige Bedarfsgegenstände,
- Inneneinrichtung und Materialien für den Innenausbau, sowie
- Werkstoffe und Betriebsmittel für die Herstellung, Verarbeitung und Verpackung von Nahrungsmitteln

Aber auch die Verwendung in Produkten, die nicht unmittelbar mit Kindern und erwachsenen VerbraucherInnen in Kontakt kommen, kann problematisch sein, wenn

- die Verluste über die Umwelt zur Belastung von Nahrungsmitteln wie Fisch führen, oder
- kein angemessenes Entsorgungssystem für Altprodukte existiert (wie z.B. für Elektronikartikel)

Um diese Ziele langfristig zu erreichen, bedarf es eines ganzen Bündels unterschiedlicher Maßnahmen und einer Vielzahl verantwortlicher Akteure, um diese umzusetzen.

4.1. Forderungen an die Verantwortlichen in Politik und Wirtschaft

<u>Forderungen an Handel und Industrie</u>

Die Hersteller und Importeure von Kunststoffartikeln, wie z.B. Spielzeug oder andere Gebrauchsgegenstände für Kinder, von Baumaterial, Elektronikartikeln und Textilien, müssen viel stärker als bisher darauf achten, nur solche Materialien einzusetzen, die keine gefährlichen Stoffe freisetzen. Die chemische Industrie ist aufgefordert, solche Alternativen auf den Markt zu bringen.

Allerdings werden Industrie und Handel oftmals nur dann “freiwillig” Maßnahmen ergreifen, wenn die KonsumentInnen, das Parlament und die Behörden sie dazu motivieren.

<u>Forderungen an Politik und Verwaltung</u>

Gesetzliche Marktbeschänkungen sind dort erforderlich, wo Stoffe eine hohes oder nicht einschätzbares Risiko bewirken. Für Kunststoffzusätze heißt das:

- Verbot bestimmter Phthalate (DBP, BBP,

DEHP, DINP, DIDP / siehe Abkürzungsverzeichnis der Stoffe) in Baby- und Kinderwaren, in der Nahrungsmittelverarbeitung und -verpackung, in Textilien, in der Wohnungsinneneinrichtung und in Außenanwendungen, die der Witterung ausgesetzt sind.

- Verbot bromierter Flammschutzmittel in Anwendungen, für die diffuse Einträge in die Umwelt zu befürchten sind oder keine geeigneten Entsorgungssysteme für die Altprodukte zur Verfügung stehen und für die risikoärmere Alternativen verfügbar sind.
- Verbot von TBT und mit TBT verunreinigten Organozinnverbindungen, sowie von DBT und DOT in allen Verwendungen.

Um diese Marktbeschränkungen umzusetzen, sind internationale Kooperation und effiziente nationale Kontrollsysteme erforderlich. Denn große Mengen von Kunststoffzusätzen gelangen auf den europäischen Markt, indem sie in Artikeln importiert werden, die in anderen Regionen der Welt hergestellt werden. Das heißt, dass nationale oder EU-weite Verwendungsverbote von bestimmten Kunststoffzusätzen nur dann sinnvoll sind, wenn auch die Importe von Waren erfasst werden, die diese Zusatzstoffe bereits enthalten.

Gesetzliche Marktbeschränkungen werden aber immer nur bestimmte Einzelstoffe erfassen, weil der politische und administrative Aufwand zur gesetzlichen Regulierung extrem hoch ist. Deshalb sind die VerbraucherInnen als zweite, motivierende Kraft gefragt.

4.2. Tipps für VerbraucherInnen

Sich selbst schützen

Belastung von Säuglingen und Kleinkindern verringern:

- Produkte, vor allem Spielzeug (z.B. Beißringe) und andere Gegenstände (z.B. Krabbelunterlagen) für Säuglinge und Kleinkinder aus Weich-PVC sollten vermieden werden.
- Die Hersteller von Babynahrung sollten dazu veranlasst werden, zu garantieren, dass ihre Produkte keine Phthalate enthalten.

Belastung über die Atemluft verringern:

- Verzicht auf Fußböden aus PVC, Alternativen sind z.B. Linoleumböden.
- Verzicht auf Vinyltapeten, bedruckte Papiertapeten bieten eine Alternative.
- Verzicht auf Möbel mit PVC-Anteilen (z.B. Kunstledergarnituren).
- Beim Autokauf ist auf eine phthalatfreie Innenraumausstattung (z.B. Polstersitze, Autohimmel) zu achten.

Belastung über die Haut verringern:

- Matratzen, die durch die Stiftung Warentest gut beurteilt wurden, sollten bevorzugt gekauft werden, denn diese Produkte sind darauf geprüft, dass bromierte Flammschutzmittel darin nicht nachweisbar sind (test 1/99).
- Das Tragen von Textilien, die Weichmacher enthalten, sollte vermieden werden (z.B. bedruckte T-Shirts).
- Weichgemachte Kleidungsstücke aus Kunststoff (z.B. PVC-Handschuhe, Gummistiefel, Regenkleidung) sollten nicht direkt auf der Haut getragen werden.
- Kleidungsstücke sollten nicht mikrobiell ausgerüstet sein.

Die Umwelt schützen und damit auch die Belastung von Nahrungsmitteln vermindern

- Die Anwendung von PVC-Produkten im Außenbereich (z.B. Planen, Zelte, Dachabdeckungen) sollte vermieden werden.
- Kabelmäntel müssen nicht aus PVC sein. Die Alternativen Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) enthalten keine Weichmacher.
- Beim Kauf von Fahrzeugen ist auf PVC-freien Unterbodenschutz zu achten.
- Drucker, Computer, Fernsehgeräte, Kopiergeräte und Notebooks sollten durch die Stiftung Warentest als gut beurteilt sein oder den Umweltengel tragen, denn diese Produkte dürfen bromierte Flammschutzmittel gar nicht oder nur in bestimmten Teilen enthalten (test 12/98 und 10/98).
- Beim Einkauf von organischen Dämmstoffen darauf achten, dass diese nicht

mit bromierten Flammschutzmitteln ausgerüstet sind.

Das Bewusstsein über problematische Zusatzstoffe in Kunststoffen schärfen

- Bei Händlern oder Herstellern kann nachgefragt werden, ob ihre Produkte die benannten hormonell wirksamen Stoffe enthalten
- Bei Herstellern kann nachgefragt werden, ob, und wenn ja, welche Flammschutzmittel in ihren Produkten enthalten sind. Magnesiumhydroxid und Ammoniumphosphat sind akzeptable brom- und chlorfreie Alternativen.
- Bei den Behörden (Gesundheit, Umwelt) können Informationen eingeholt werden, welche Maßnahmen in Bezug auf hormonell wirksame Schadstoffe von den Verantwortlichen unternommen werden.

Kontaktadressen

Stiftung Warentest: Lützowplatz 11-13, 10785 Berlin, Tel.: 030/26310, Fax: 030/2611074.
Umweltengel: RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Siegburgerstr. 39, 53757 Sankt Augustin, Tel.:02241/16050, Fax: 02241/160511.

Die Veröffentlichung: „Produktanforderungen, Zeichenanwender und Produkte“ (April 1998) des Deutschen Institutes für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. enthält Listen der Hersteller, deren Produkte den Umweltengel tragen (http://www.blauerengel.de)

Als Ergänzung dieser Broschüre ist ein Faltblatt des WWF Deutschland unter dem Titel „Bunte bedrohliche Welt“ erschienen, dass sich insbesondere an die VerbraucherInnen richtet und neben den Gefahren auch praktische Tipps zu deren Vermeidung sowie zur Nutzung von Alternativen aufzeigt.

5. Zusammenfassung

Störungen des Hormonsystems können durch viele verschiedene Chemikalien aus unterschiedlichen Produktgruppen ausgelöst werden. Die Konsequenzen reichen von Immunstörungen über Fortpflanzungsunfähigkeit bis hin zu Veränderungen des Verhaltens. Die Stoffe können während der Schwangerschaft oder über das Stillen von der Mutter auf die Kinder übertragen werden und somit auch Schäden in der nächsten Generation hervorrufen. Beispiele existieren aus zahlreichen Gruppen des Tierreichs und auch in der Bevölkerung der westlichen Länder wurden in den letzten Jahrzehnten gesundheitliche Probleme (z.B. verminderte Fruchtbarkeit, Zunahme von Brustkrebs) beobachtet, die mit hormonell wirksamer Chemikalien in Verbindung stehen können. Die Substanzen können über Nahrung, Haut und Atemluft in den menschlichen Organismus gelangen.

Viele **Kunststoffe** enthalten als Zusätze Flammschutzmittel, Weichmacher, UV- und Hitzestabilisatoren oder giftige Biozide zum Schutz vor Bakterien, Schimmelpilzen und Algen. Einige dieser Stoffe stehen im Verdacht, hormonähnliche Wirkungen auszulösen und dadurch Fortpflanzung, Immunsystem oder gar die Lernfähigkeit zu beeinträchtigen: Bromierte Flammschutzmittel, Phthalate und Organozinnverbindungen. Sie finden sich z.B. in Elektronikartikeln, Schaumstoffen, Fußbodenbelägen oder „antimikrobiell" ausgerüsteten Kleidungsstükken.

In der Broschüre werden Verwendung, Belastung von Umwelt und Mensch sowie Schadwirkung dieser Kunststoffzusätze dargestellt. Es wird aufgezeigt, wie hoch Menschen mit den jeweiligen Schadstoffen über Nahrung, Haut oder Atemluft belastet sein können. Außerdem erfolgt eine Darstellung, ab welchen Konzentrationen im Tierversuch Schäden auf Hoden, Leber, Immunsystem oder Lernfähigkeit auftreten können. Durch einen Vergleich dieser Werte lässt sich die jeweilige Höhe des **Risikos für die menschliche Gesundheit** abschätzen.

Der Nachweis **bromierter Flammschutzmittel** in der Muttermilch zeigt, dass die Belastung des Menschen über Nahrung und Umwelt zur Anreicherung dieser Substanzen im menschlichen Körper führt, Tendenz steigend. Es ist zu befürchten, dass Schäden bei Säuglingen bereits bei sehr geringen Konzentrationen auftreten können, da die Schadstoffe auf entscheidende Entwicklungsvorgänge von Zentralnervensystem und späterer Fortpflanzungsfähigkeit einwirken können. Bei Tierversuchen traten Verhaltensstörungen bei einer Dosis von 800 Mikrogramm pro Kilogramm (µg/kg) Körpergewicht auf. Ein Verwendungsverbot dieser Stoffe für die Europäische Union ist daher dringend erforderlich.

Die geschätzte tägliche Gesamtbelastung des erwachsenen Menschen durch den **Weichmacher** DEHP beträgt 10-20 µg/kg. Für Säuglinge und Kleinkinder kann sich die Gesamtbelastung bei intensivem Kontakt mit Spielzeug oder anderen Kinderartikeln sowie durch eine PVC-reiche Wohnungseinrichtung und belastete Nahrung bis zu 300 µg/kg steigern. Damit ist die Höhe der Belastung von demjenigen Wert, bei dem im Tierversuch bereits Hodenschäden auftreten, nicht mehr weit entfernt. In Deutschland ist daher seit März 2000 eine vorläufige Verordnung über den Einsatz von bestimmten Phthalaten in Babyspielzeug für Kinder bis 3 Jahren in Kraft. Die Konzentrationen von DEHP in Muttermilch, Nahrung und Innenraumluft machen aber einen weitergehenden Verzicht auf die phthalathaltige Weich-PVC Systeme in vielen Produktbereichen erforderlich.

Bei den **Organozinnverbindungen** stehen mögliche Gesundheitsgefahren durch das Essen von Meerestieren im Vordergrund. Aber auch andere Belastungswege sind nicht zu vernachlässigen, wie z.B. die Verwendung von Dioctylzinn (DOT) in Lebensmittelverpackungen sowie von Tri- oder Dibutylzinn (TBT, DBT) und Dioctylzinn in Textilien. Butylzinnverbindungen und Dioctylzinn sollten für alle Anwendungen verboten werden, von denen aus sie in die Umwelt gelangen können sowie für ihren Einsatz in Gebrauchs- und Konsumartikeln. Alternativen zur Stabilisierung von Kunststoffen gegen UV-Strahlung und Hitze sind verfügbar. Bekleidungstextilien sollten grundsätzlich keine giftigen Stoffe zugesetzt werden.

Der Nachweis bedeutender Konzentrationen bromierter Flammschutzmittel, Phthalat-Weichmacher und Organozinnverbindungen in Um-

welt, Nahrungsmitteln, tierischem Gewebe und Muttermilch zeigt, dass der bisherige Umgang von Industrie und Handel mit langlebigen und biologisch anreicherbaren Chemikalien nicht mit ausreichender Vorsorge stattfindet. Insbesondere der empfindliche Stoffwechsel von Säuglingen und Kleinkindern oder empfindliche Ökosysteme wie das Meer sollten derartigen chemischen Stoffen grundsätzlich nicht ausgesetzt werden, egal in welcher Menge. Aus Vorsorge müssen sofort Maßnahmen ergriffen werden, wenn ausreichende Hinweise auf mögliche Schadwirkungen vorliegen (**Vorsorgeprinzip)**.

Die chemische Industrie ist aufgefordert, umweltverträgliche Alternativen auf den Markt zu bringen. Hersteller von Kunststoffartikeln müssen viel stärker darauf achten, nur solche Materialien einzusetzen, die keine gefährlichen Stoffe freisetzen. Allerdings werden Industrie, Hersteller und Handel nur dann **freiwillig Maßnahmen** ergreifen, wenn sie durch kritisches Kaufverhalten von VerbraucherInnen oder den Druck von Behörden dazu gedrängt werden. **Gesetzliche Marktbeschänkungen** sind dort erforderlich, wo Stoffe ein hohes oder nicht einschätzbares Risiko bewirken. Für Kunststoffzusätze heißt das:

- Verbot bromierter Flammschutzmittel in Anwendungen, für die Einträge in die Umwelt zu befürchten sind oder keine geeigneten Entsorgungssysteme für Altprodukte existieren, soweit ungefährlichere Alternativen verfügbar sind.
- Verbot bestimmter Weichmacher (Phthalate: DBP, BBP, DEHP, DINP, DIDP) in Baby- und Kinderwaren, bei der Nahrungsmittelverarbeitung und -verpackung, in Materialien für die Wohnungsinneneinrichtung, in Textilien.
- Verbot von TBT und mit TBT verunreinigten Organozinnverbindungen sowie von DBT und DOT in allen Anwendungsbereichen (Schiffsanstriche, Kunststoffprodukte und Textilien).

Um diese Marktbeschränkungen umzusetzen, sind internationale Regelungen und effiziente nationale Kontrollen erforderlich, da große Mengen von Kunststoffzusätzen durch **Importe** auf den europäischen Markt gelangen. Sie werden aber immer nur bestimmte Einzelstoffe erfassen, weil der politische und administrative Aufwand zur gesetzlichen Regulierung extrem hoch ist.

VerbraucherInnen können sich selbst und die Familie schützen, indem sie auf Säuglings- und Kinderartikel aus Weich-PVC verzichten, sowie die Belastung über Atemluft und Haut durch die Auswahl gesundheitsverträglicher Konsumartikel und Wohnungseinrichtungen verringern. Durch verschiedene Maßnahmen können Verbraucher außerdem die Umwelt schützen und damit auch die Belastung von Nahrungsmitteln verhindern. Hierfür werden in der Broschüre diverse Ratschläge gegeben. Verbraucher und Verbraucherinnen können auch helfen, das Bewusstsein über problematische Zusatzstoffe in Kunststoffen in der Gesellschaft zu schärfen, indem sie beim Einkauf kritische Fragen stellen und bei Behörden nachfragen, welche Maßnahmen in Bezug auf hormonell wirksame Schadstoffe unternommen werden.

6. Literatur

Anonymous, 1999. Marine occurrence and toxicity of phthalates identifying gaps of knowledge that SIME could address. SIME 99/3/21-E, Presented by the Netherlands.

ARD Fernsehmagazin Plusminus, Januar 2000.

Bergmann, A., Olsson, M., Reiland, S.,1992. Skull-bone Lesions in the Baltic Grey Seal (*Halichoerus grypus*). *Ambio* **21**: 517-519.

Bouchard, N., Pelletier, É. & Fournier, M., 1999. Effects of Butyltin Compounds on Phagaocytic Activity of Hemocytes from Three Marine Bivalves. *Env. Tox. Chem.* **18** (3): 519-522.

Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (bgvv), 2000. Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten. bgvv, 6.3.2000.

Burreau, S. & Broman, D., 1998. Uptake of PBDPEs in pike (Esox lucius) from food. *Organohalogen Com.* **39**: 39-42.

CSTEE (Scientific Comittee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment),1998a. Phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles. Opinion expressed at the CSTEE third plenary meeting Brussel, 24. April 1998.

CSTEE,1998b. Opinion on Phthalate migration from soft PVC toys and child-care-articles - Data made available since the 16th of June, 1998, opinion expressed at the 6th CSTEE plenary meeting, Brussels, 26./27. November 1998.

Darnerud, P. O., Aturna, S., Aune, M., Cnattingius, S., Wernroth, M.-L., Wycklund-Glynn, A., 1998. Polybrominated Diphenyl Ethers in Breast Milk from Primi-parous Women in Uppsala county, Sweden. *Organohalogen Comp.* **35**: 411-414.

de Boer, J., Wester, P.G., Rodrigue, D.P., Lewis, W.E., Boon, J.P., 1998a. Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers in sperm whales and other marine mammals – a new threat to the Ocean life? *Organohalogen Comp.* **35**: 383-386.

de Boer J., Robertson, L.W., Dettmer, F., Wichmann, H., Bahadir, M.,1998b. Polybrominated Diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television - a case study. *Organohalogen Comp.* **35**: 407-410.

de Fur, P. L., M. Crane, C. G. Ingersoll & Tattersfield, L.J., 1999. Endocrine disruption in invertebrates: endocrinology, testing, and assessment. Workshop on endocrine disruption in invertebrates, 12.-15. December 1998; Noordwijkerhout, The Netherlands. SETAC, 320pp.

DEPA, 1999. Brominated Flame Retardants. Substance Flow analysis and Assessment of Alternatives. Danish Environmental Protection Agency, June 1999.

Desideri, P. G., Lepri, L., Checchini, L. & Santianni, D., 1994. Organic compounds in surface and deep antarctic snow. *Int. J. Env. Anal. Chem.* **55**: 33-46.

ENDS, 1999a. Sweden to ban brominated flame retardants. ENDS Daily, 15/03/1999.

ENDS, 1999b. PDBE study prompts electrorecycling review. ENDS Daily, 16/07/1999.

Eriksson, P., Jakobsson, E. & Fredriksson, A., 1998. Developmental neurotoxicity of brominated flame retardants, polybrominated diphenylethers and tetrabromobis-phenol A. *Organohalogen Comp.* **35**: 375-377.

Forsyth, D.S., D. Weber & Dalglish, K., 1992. Survey of butyltin, cyclohexyltin, and phenyltin compounds in Canadian wines. *J. AOAC Int.* **75** (6): 964-973.

Giesy, J. P., Ludwig, J. & Tillitt, D., 1994. Deformities in birds of the Great Lakes region. Assigning causality. *Env. Sci. Tech.* **28**: 128-135.

Greenpeace, 2000. Fußball-Trikots noch immer mit Gift belastet. Hohe Konzentrationen von Organozinn-Giften durch PVC-Aufdrucke. http://www.greenpeace.de/GP_SYSTEM/GPFRAM10.

Gruber, L., Wolz, G., Piringer, O., 1998. Untersuchung von Phthalaten in Babynahrung. Deutsche Lebensmittelrundschau 9(6).

Guillette, L. J. Jr., Pickford, D.B., Crain, D.A., Rooney, A.A., Percival, H.F., 1996.

Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment. *Gen. Comp. Endocrinol.*, **101**: 32-42.

Heidrich, D., Steckelbroeck, S., Bidlingmaier, F. & Klingmüller, D., 1999. Effect of Tributyltinchloride (TBT) on human aromatase activity. Jahrestagung der Amerikanischen Gesellschaft für Endokrinologie am 12.-15.06.1999 in San Diego, USA.

Helle, E., Olsson, M., Jensen, S.,1976a. DDT and PCB Levels and Reproduction in Ringed Seal from Bothnian Bay. *Ambio* **5**: 188-189

Helle, E., Olsson, M., Jensen, S., 1976b. PCB Levels Correlated with Pathological Changes in Seal Uteri. *Ambio* **5**: 261-263

IPCS (Int. Programme on Chemical Safety), 1994. Brominated Diphenylethers. *Environmental Health Criteria*, No. **162**. WHO, Geneva.

IVM, 1998. Butyltin and phenyltin compounds in liver and blubber samples of sperm whales (*Physeter macrocephalus*) stranded in the Netherlands and Denmark. Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands.

Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., Tatsukawa, R. 1997. Bioaccumulation of Butyltin Compounds in Marine Mammals: The Specific Tissue Distribution and Composition. *Appl. Organometallic Chem.* **11**: 257-264.

Jacobson, J. L. & Jacobson, S.W. 1996. Intellectual impairment in children exposed to polychlorinated biphenyls *in utero*. *N. Eng. J. Med.* **335**: 783 – 789.

Joint Research Centre, 2000. Synoptic Document. Provisional Lists of monomers and additives notified to European Commission as substances which may be used in the manufacure of plastics intended to come in contact with foodstuffs.

Kaiser, T., Schwarz, W., Frost, M., Pestemer, W., 1998. Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden. Forschungsvorhaben Nr. 207 01 036, Umweltbundesamt, Berlin.

Kannan, K. & Falandysz, J.,1997. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissue for Polish Coast of the Baltic Sea. *Mar. Poll. Bull.* **34** (3): 203-207.

Kannan, K., Senthilkumar, K. & Giesy, J.P., 1999. Occurrence of butyltin compounds in human blood. *Env. Sci. Techn.* **33** (10): 1776-1779.

Kierkegaard, A., Balk, L., Tjärnlund, U., de Wit C.et al., 1997. Uptake of Decabromo-Diphenylether in the rainbow trout, via administrated in the diet. Presented at SETAC meeting, 16.-20. November 1997.

Krause, H.-J., 1992. Zur Toxikologie organischer Zinnverbindungen. Institut für Toxikologie der Universität Kiel, Schriftenreihe, Heft 19.

Krinitz, J, Stachel, B.& Reincke, 1999. Herkunft und Verteilung von Organo-zinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen. *ARGE Elbe*, März 1999.

Law, R.J., Blake, S.J., Jones, B.R., Rogan, E., 1998. Organotin compounds in liver tissue of harbour porpoises and grey seals from the coastal waters of England and Wales. *Mar. Poll. Bull.* **36**: 241-247.

Law, R.J., Blake, S.J. & Spurrier, C.J.H., 1999. Butyltin compounds in liver tissue of pelagig cetaceans stranded on the coasts of England and Wales. Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science, CEFAS Burnham Laboratory, Essex, UK.

Leisewitz, A. & Schwarz, W., 1997. Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, UFOPLAN Nr. 106 01 076.

Lilienblum, W., 1997. Berichterstatter der Arbeitsgruppe: Wirkung endokriner Schadstoffe auf den Menschen. Niedersächsisches Umweltministerium und Umweltstiftung WWF-Deutschland, Internationales Hearing zu endokrin wirksamen Stoffen in der Umwelt. 5-6 Mai, Hannover.

Loganathan, B., Whale, M., 1999. Chemicals in

boat paint, household items blocks cancer fighting cells. Anaheim, California, Environmental News Service.

Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1995. Phthalates in food. *Food surveillance information sheet* **60**.

Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1996a. Phthalates in food. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. *Food surveillance information sheet* **82**.

Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1996b. Phthalates in infant formulae. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. *Food surveillance information sheet* **83**.

Meironyte, D., Bergman, A. & Norén, K., 1998. Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk. *Organohalogen Comp.* **35**: 387-390.

Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1999. Die Phthalsäureester als eine Gruppe von Umweltchemikalien mit endokrinem Potential. Verbraucherschutz, Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Januar 1999.

Norén, K. & Meironyté, D., 1998. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Comp.* **38**: 1-4.

ÖkoTest 2/2000. Sportswear – in welchen T-Shirts man sich wohl fühlen kann. Fischkonserven – Hochgiftiges TBT in allen Konserven.

ÖkoTest 5/2000. PVC-Fussböden – Sondermüll im Haus. Quietsch- und Badetiere – Gefahr für Kinder.

ORTEPA, 2000. Organotin Environmental Programme Association. http://www.ortepa.org/stabilizers.

OSPAR, 2000. Background document on brominated flame retardants presented by Sweden, April 2000. PRAM 00/3/12-E.

Penninks, A.H., 1993. The evaluation of data-derieved safety factors for bis-(tri-n-butyl)oxide. *Food Addit. Contam.* **10**, 351-361

Purdom, C. E., Hardiman, P.A., Bye, V.J., Eno, N.C., Tyler, C.R., Sumpter, J. P., 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* **8**: 275-285.

RAR PentaBDPE, 1999/2000. Draft Risk Assessment Report für PentaBDPE nach der Verordnung des Rates der Europäischen Union 793/93.

RAR OctaBDPE, 1999/2000. Draft Risk Assessment Report für OctaBDPE nach der Verordnung des Rates der Europäischen Union 793/93.

RAR DecaBDPE, 1999/2000. Draft Risk Assessment Report für DecaBDPE nach der Verordnung des Rates der Europäischen Union 793/93.

RAR DBP, 2000. Draft Risk Assessment Report für Dibutylphthalat nach der Verordnung des Rates der Europäischen Union 793/93.

RAR DEHP, 2000. Draft Risk Assessment Report für Diethylhexylphthalat nach der Verordnung des Rates der Europäischen Union 793/93.

Reijnders, P. et al., 1994. Impairment of Immune Function in Harbour Seals (*Phoca vitulina*) Feeding on Fish from Polluted Waters. *Ambio* **23** (2): 155-159.

Segura-Aguilar, J., Castro, V. & Bergman A., 1997. Effects of four organohalogen environmental contaminants on cytochrome P450 forms that catalyze 4- and 2-hydroxylation of estradiol in rat liver. Biochem. *Mol. Med.* **60** (2): 149-154.

Sellström, U., Kierkegaard, A., de Witt, C., Jansson, B., 1998. Photolytic debromination of decabromdiphenylether (DeBDE). *Organohalogen Comp.* **35**: 447-450.

SEPA/DEPA, 1999. Memorandum from Sweden and Denmark on Brominated flame retardants – Environmental Council 13-14 December 1999. Ministry of the Environment, Sweden and Ministry of the Environment and Energy, Denmark.

Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., Bergmann, A., 1999. Flame Retardant Exposure: Polybrominated Diphenyl

Ethers in Blood from Swedish Workers. *Env. Health Persp.* **107**(8): 643-648.

Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, K., Sakayama, T., Miyazaki, T., Masuno, H., 1999. Butyltin residues in liver of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Env. Poll.* **106**: 213-218.

Umweltbundesamt, 1998. Additives in Plastic, A Comment on the OSPAR-DIFF Draft Report on Additives in Plastic Presented by France and Denmark. DIFF 98/15/1-E.

Umweltbundesamt, 1999. Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

US-EPA, 1997. Toxicological review: tributyltin oxide (CAS No. 56-35-9) in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington D.C.

Verband Kunststofferzeugende Industrie , 1986. Freiwilliger Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether (PDE) als Flammschutzmittel in Kunststoffen, Frankfurt.

WWF, 1999. Organozinnbelastungen von Meeressäugern, Seevögeln und Speisefischen. Umweltstiftung WWF-Deutschland, Fachbereich Meere und Küsten.

Weitere Veröffentlichungen des WWF Deutschland zum Thema hormonelle Schadstoffe:

WWF, 1997. Umweltgifte mit hormoneller Wirkung. Umweltstiftung WWF-Deutschland, Fachbereich Meere und Küsten.

WWF, 1998. TBT-Belastung der Küstensedimente in Nord- und Ostsee und ihre hormonellen Auswirkungen auf Meeresschnecken. Umweltstiftung WWF-Deutschland, Fachbereich Meere und Küsten.

WWF, 1998. Hormonell und reproduktionstoxisch wirksame Pestizide, Umweltstiftung WWF-Deutschland, Fachbereich Landwirtschaft.

WWF, 1998. Farbe mit Risiko – Schiffsanstrich gefährdet nicht nur Meeresschnecken, Umweltstiftung WWF-Deutschland, Faltblatt.

WWF, 1999. Rückgang der Spermienqualität in Deutschland und Europa. Umweltstiftung WWF-Deutschland, Fachbereich Meere und Küsten.

Als Ergänzung der vorliegenden Broschüre ist ein Faltblatt des WWF Deutschland und der Verbraucher-Zentrale Nordrhein-Westfalen unter dem Titel „Bunte bedrohliche Welt“ erschienen, dass sich insbesondere an die VerbraucherInnen richtet und neben den Gefahren auch praktische Tipps zu deren Vermeidung sowie zur Nutzung von Alternativen aufzeigt.

Informationen zu den Themen „Meere und Küsten“
Falls Sie Fragen zu dieser Studie haben oder weitere Informationen anfordern möchten, wenden Sie sich bitte direkt an: WWF Deutschland, Fachbereich Meere und Küsten, Patricia Cameron, Umweltstiftung WWF-Deutschland, c/o Ökologiestation, Am Güthpol 11, D-28757 Bremen
Telefon: 0421 / 65846-16, Telefax: 0421 / 65846-12, Email: Cameron@wwf.de

WWF Infoservice
Wenn Sie sich für andere Arbeitsgebiete des WWF Deutschland interessieren, WWF-Informations-material bestellen wollen oder WWF-Mitglied werden möchten, wenden Sie sich bitte an:
WWF Deutschland, Manuela Leberer (Infoservice), Rebstöcker Straße 55, 60326 Frankfurt am Main, Tel.: 069 / 7 91 44-142, Fax: 069 / 61 72 21.

Ihr Beitrag zum Umweltschutz
Diese Broschüre erhalten Sie kostenlos. Wir freuen uns jedoch, wenn Sie unsere Arbeit mit einer Spende unterstützen. Unsere Kontoverbindung lautet: Frankfurter Sparkasse, Konto 222 000, BLZ 500 502 01. Wenn Sie die Broschüre gelesen haben, reichen Sie sie bitte weiter! Hierfür danken wir Ihnen - im Auftrag der Natur.

Der WWF Deutschland ist Teil des World Wide Fund For Nature (WWF) - der größten unabhängigen Naturschutzorganisation der Welt. Das globale Netzwerk des WWF mit 27 nationalen Organisationen, 24 Programmbüros und 5 assoziierten Organisationen ist in 96 Ländern der Erde aktiv. Weltweit unterstützen uns rund fünf Millionen Förderer.

Oberstes Ziel des WWF ist die Bewahrung der biologischen Vielfalt. Um dieses Ziel zu erreichen, führen wir in Deutschland, Europa und weltweit Projekte durch, die dazu beitragen,

- bedrohte Tier- und Pflanzenarten sowie wichtige Lebensräume zu schützen,
- die nachhaltige Nutzung erneuerbarer Ressourcen zu fördern und
- die Umweltverschmutzung sowie die Verschwendung von nicht erneuerbaren Ressourcen und Energien zu verringern.



WWF Deutschland

Rebstöcker Straße 55
60326 Frankfurt a. M.

Tel.: 069/ 7 91 44 - 0
Fax: 069/ 61 72 21
E-Mail: info@wwf.de
www.wwf.de
www.global200.de
www.artists-for-nature.de